{BnF

gallica
BIBLIOTHÈQUE
NUMÉRIQUE

Académie des sciences (France). Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. 1965 . Févr..

1/ Les contenus accessibles sur le site Gallica sont pour la plupart des reproductions numériques d'oeuvres tombées dans le domaine public provenant des collections de la BnF.Leur réutilisation s'inscrit dans le cadre de la loi n°78-753 du 17 juillet 1978 :
*La réutilisation non commerciale de ces contenus est libre et gratuite dans le respect de la législation en vigueur et notamment du maintien de la mention de source.
*La réutilisation commerciale de ces contenus est payante et fait l'objet d'une licence. Est entendue par réutilisation commerciale la revente de contenus sous forme de produits élaborés ou de fourniture de service.

Cliquer ici pour accéder aux tarifs et à la licence

2/ Les contenus de Gallica sont la propriété de la BnF au sens de l'article L.2112-1 du code général de la propriété des personnes publiques.

3/ Quelques contenus sont soumis à un régime de réutilisation particulier. Il s'agit :

*des reproductions de documents protégés par un droit d'auteur appartenant à un tiers. Ces documents ne peuvent être réutilisés, sauf dans le cadre de la copie privée, sans l'autorisation préalable du titulaire des droits.
*des reproductions de documents conservés dans les bibliothèques ou autres institutions partenaires. Ceux-ci sont signalés par la mention Source gallica.BnF.fr / Bibliothèque municipale de ... (ou autre partenaire). L'utilisateur est invité à s'informer auprès de ces bibliothèques de leurs conditions de réutilisation.

4/ Gallica constitue une base de données, dont la BnF est le producteur, protégée au sens des articles L341-1 et suivants du code de la propriété intellectuelle.

5/ Les présentes conditions d'utilisation des contenus de Gallica sont régies par la loi française. En cas de réutilisation prévue dans un autre pays, il appartient à chaque utilisateur de vérifier la conformité de son projet avec le droit de ce pays.

6/ L'utilisateur s'engage à respecter les présentes conditions d'utilisation ainsi que la législation en vigueur, notamment en matière de propriété intellectuelle. En cas de non respect de ces dispositions, il est notamment passible d'une amende prévue par la loi du 17 juillet 1978.

7/ Pour obtenir un document de Gallica en haute définition, contacter reutilisation@bnf.fr.

Institut de France. Académie des 2
Comptes-rendus hebdomadaires 260



Source gallica.bnf.fr / Bibliothèque nationale de France

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

GAUTHIER-VILLARS & Cie,
ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

168000-65

Imprimé en France.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PUBLIÉS,

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835,

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS,

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



TOME DEUX CENT SOIXANTIÈME

FÉVRIER 1965



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS & Cie, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE

Quai des Grands-Augustins, 55.

1965

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 1er FÉVRIER 1965.

PRESIDENCE DE M. JACQUES TRÉFOUËL.

CORRESPONDANCE.

Mme **Thérèse Le Campion** adresse des remerciements pour la distinction accordée à ses travaux.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont présentés :

— par M. **Robert Courrier** : *Manuel d'analyses alimentaires et d'expertises usuelles*, par M. Raoul Lecoq;

— par M. **Louis de Broglie** : *Étude du caractère complet de la théorie quantique*, par Mioara Mugur-Schächter, dont il a écrit la préface.

Sont offerts en hommages :

— par M. **Selman A. Waksman** : *The Conquest of Tuberculosis*;

— par M. **Paul Brien** : *Hommage à Louis Fage, Associé de la classe des Sciences de l'Académie Royale de Belgique.*

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Biographical Memoirs of Fellows of the Royal Society : *David Keilin* (1887-1963), par T. Mann.

2° Congrès des Sociétés Savantes : 83e à Aix-en-Provence, 1958 : *La vie de Tournefort*; 84e à Dijon, 1959 : *Gaspard Monge et l'expédition française d'Égypte* (1798-1799); 86e à Montpellier, 1961 : *Adolphe Brongniart et les naturalistes de l'Université de Montpellier*; 87e à Poitiers, 1962 : *Le jardin botanique de Poitiers. Note sur les sources manuscrites conservées à la bibliothèque centrale du Muséum National d'Histoire naturelle*; 88e à Clermont-Ferrand, 1963 : *Note sur Henri Lecoq* (1802-1871). Centre international de Synthèse. Revue d'Histoire des sciences et de leurs applications : *Une lettre inédite de d'Alembert* (janvier-mars 1954); *Gaspard Monge et l'expédition d'Égypte* 1798-1799 (juillet-décembre 1960); *Deux lettres de Laplace* (juillet-décembre 1961), par Yves Laissus.

3° Commissariat à l'énergie atomique. Rapports C. E. A. : n° R 2442 : *Détermination expérimentale du spectre des neutrons dans le réflecteur d'une pile à eau légère*, par Pierre Brethé (Thèse, Grenoble); n° R 2457 : *Application des tubes à mémoire à la réalisation d'une mémoire tampon*, par Claude Marcovici (Thèse, Grenoble).

4° *Teknik Lugat* (*Dictionnaire technique en 4 langues*), Ankara, 1963, par Cemal Üner.

PRÉSENTATION DE SAVANTS.

M. **Louis Leprince-Ringuet** signale la présence de M. **Giampietro Puppi**, Professeur de Physique à l'Université de Bologne. M. le Président lui souhaite la bienvenue et l'invite à prendre part à la séance.

ÉLECTIONS DE MEMBRES OU CORRESPONDANTS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un membre de la Section de Botanique en remplacement de M. *Raoul Combes*, décédé.

Le scrutin donne les résultats suivants :

	1er tour	2e tour	3e tour
Nombre de votants	74	75	75
	Nombre de suffrages.		
M. Roger Buvat	28	36	48
M. Pierre Chouard	23	23	18
M. André Aubreville	21	15	8
M. Roger Ulrich	1	–	–
Bulletins blancs	1	1	1

M. **Roger Buvat**, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

COMMISSIONS DE PRIX.

Le scrutin pour la nomination des Commissions de prix de 1965, ouvert en la séance du 25 janvier, est clos en celle du 1er février.

56 cahiers de vote ont été déposés.

Le dépouillement du scrutin donne les résultats suivants :

I. Mathématiques : *Prix Carrière, Médaille Émile Picard, Prix Victor Thébault, en hommage aux savants français assassinés par les allemands* 1940-1945. — MM. H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, A. Denjoy, R. Garnier, J. Leray, M. Fréchet, R. Brard, P. Lévy.

II. Mécanique : *Prix Montyon, Pierson-Perrin, Henry Bazin.* — MM. H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, A. Caquot, P. Montel, H. Beghin, M. Roy, R. Garnier, J. Leray, A. Lichnerowicz.

III. Astronomie : *Prix Pierre Guzman.* — MM. Ch. Maurain, L. de Broglie, G. Julia, G. Fayet, P. Montel, A. Danjon, A. Couder, P. Tardi, J. Coulomb, A. Lallemand.

IV. Géographie : *Prix Gay, Prix Tchihatchef, Fondation Jacques Bourcart.* — MM. Ch. Maurain, L. de Broglie, É.-G. Barrillon, R. Courrier, G. Poivilliers, H. Humbert, P. Tardi, R. Brard, J. Bourcart, J. Coulomb, A. Gougenheim.

V. Navigation : *Prix Plumey.* — MM. H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, A. Caquot, É.-G. Barrillon, H. Beghin, G. Darrieus, G. Poivilliers, M. Roy, J. Leray, L. Escande, P. Tardi, R. Brard, J. Bourcart, A. Gougenheim, A. Lichnerowicz.

VI. Physique : *Prix Henri de Parville, Rochat-Juliard.* — MM. Ch. Maurain, L. de Broglie, L. Leprince-Ringuet, F. Perrin, J.-J. Trillat, J. Wyart, J. Lecomte, J. Laval, J. Coulomb, A. Kastler.

VII. Chimie : *Prix Montyon des arts insalubres, Jecker, L. La Caze, Fondation Cahours, Médaille Berthelot.* — MM. M. Delépine, J. Duclaux, R. Courrier, P. Pascal, J. Tréfouël, Ch. Dufraisse, G. Chaudron, G. Champetier, L. Velluz, J. Roche.

VIII. Minéralogie et géologie : *Fondations Paul Fallot, Charles Jacob.* — MM. F. Grandjean, R. Courrier, P. Pruvost, R. Perrin, J. Piveteau, L. Moret, J. Wyart, C. Arambourg, J. Orcel, Th. Monod.

IX. Botanique : *Prix Montagne, Foulon, Auguste Chevalier.* — MM. R. Souèges, R. Courrier, R. Heim, P.-P. Grassé, H. Humbert, R. Dujarric de La Rivière, L. Plantefol, R. Gautheret, Th. Monod, R. Buvat.

X. Zoologie : *Prix Pouchard.* — MM. P. Wintrebert, L. Binet, R. Courrier, P.-P. Grassé, Cl. Bressou, M. Fontaine, Em. Fauré-Fremiet, E. Wolff, J. Millot, N...

XI. Économie rurale : *Prix Paul Marguerite de la Charlonie, Foulon.* — MM. R. Souèges, R. Courrier, R. Heim, M. Lemoigne, R. Dujarric de La Rivière, R. Fabre, Cl. Bressou, M. Fontaine, R. Gautheret, A.-R. Prévot.

XII. Anthropologie : *Prix André-C. Bonnet.* — MM. L. Binet, R. Courrier, P.-P. Grassé, P. Pruvost, J. Piveteau, Em. Fauré-Fremiet, P. Lépine, J. Millot.

XIII. Médecine et chirurgie : *Prix Montyon, Barbier, Bréant, Dusgate, Lannelongue.* — MM. Ed. Sergent, L. Binet, R. Courrier, J. Tréfouël, A. Lacassagne, R. Dujarric de la Rivière, R. Fabre, F. de Gaudart d'Allaines, R. Debré, R. Turpin, H. Bénard, G. Cordier.

XIV. Cancer et tuberculose : *Prix Bariot-Faynot, Fondation Roy-Vaucouloux, Prix Eugène et Amélie Dupuis, Odette Lémonon.* — MM. L. Binet R. Courrier, A. Lacassagne, F. de Gaudart d'Allaines, R. Gautheret, R. Debré, R. Turpin, É. Wolff.

XV. Physiologie : *Prix Montyon, Fondation du docteur et de Mme Peyré.* — MM. L. Binet, R. Courrier, P.-P. Grassé, A. Lacassagne, R. Fabre, M. Fontaine, R. Gautheret, J. Roche.

XVI. Applications de la science a l'industrie : *Prix Henry Giffard, Charles Frémont, Aymé Poirson.* — MM. L. de Broglie, É.-G. Barrillon, R. Courrier, G. Darrieus, G. Poivilliers, H. Parodi, R. Perrin, R. Brard, A. Léauté, L. Velluz, M. Ponte.

XVII. Statistique : *Prix Montyon.* — MM. Ch. Maurain, H. Villat, L. de Broglie, P. Montel, É.-G. Barrillon, A. Denjoy, R. Courrier, M. Fréchet, R. Brard.

XVIII. Histoire et philosophie des sciences : *Prix Binoux.* — MM. M. Delépine, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, R. Courrier, R. Heim, R. Garnier, P.-P. Grassé.

XIX. Ouvrages de sciences : *Prix Henri de Parville.* — MM. J. Tréfouël, M. Roy, L. de Broglie, R. Courrier et trois membres élus : MM. P. Montel, R. Heim, J. Duclaux.

XX. *Médailles Lavoisier, Henri Poincaré.* — MM. J. Tréfouël, M. Roy, L. de Broglie, R. Courrier.

XXI. *Prix Hirn, Henri Becquerel,* de *Mme Victor Noury, Charles-Louis de Saulses de Freycinet, Louis Bonneau, d'Aumale, Berthault, Fonds des laboratoires, Fonds Doistau-Blutet, Fondations Jules et Auguste Lazare, Richard, Fonds des Bourses, d'Assistance.* — MM. J. Tréfouël, M. Roy, L. de Broglie, R. Courrier, A. Caquot, R. Heim.

XXII. *Prix Petit d'Ormoy.* — MM. H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, É.-G. Barrillon, A. Denjoy, R. Garnier, J. Lecomte.

XXIII. *Prix Houllevigue.* — MM. H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, É.-G. Barrillon, G. Darrieus, R. Garnier, J. Coulomb.

XXIV. *Prix Alexandre Joannidès.* — MM. R. Courrier, R. Dujarric de la Rivière, R. Fabre, F. de Gaudart d'Allaines, P. Lépine, R. Turpin, G. Cordier, A.-R. Prévot.

XXV. *Prix fondé par l'État* (Grand prix des sciences chimiques et naturelles). — Le Secrétaire perpétuel et les Membres de la Division des sciences chimiques et naturelles; les Membres libres, non résidants et industriels considérés comme appartenant à cette Division : MM. Ed. Sergent, J. Duclaux, J. Tréfouël, A. Lacassagne, R. Perrin, A. Vandel, L. Moret, P. Lépine, L. Velluz, H. Moureu, A. Fessard, A. Policard, Th. Monod, P. Dangeard, B. Halpern.

XXVI. *Prix Marquet.* — MM. M. Delépine, R. Courrier, R. Heim, R. Fabre, M. Fontaine, R. Gautheret, É. Wolff, J. Orcel.

XXVII. *Prix Général Muteau.* — MM. M. Delépine, L. Binet, R. Souèges, R. Courrier, R. Heim, R. Dujarric de la Rivière, R. Brard, A. Léauté.

XXVIII. *Prix Ernest Dechelle.* — MM. M. Delépine, R. Souèges, R. Courrier, R. Heim, M. Fontaine, R. Gautheret, P. Lépine, É. Wolff.

XXIX. *Prix du Docteur et de Madame Henri Labbé.* — MM. L. Binet, R. Souèges, R. Courrier, J. Tréfouël, P.-P. Grassé, M. Lemoigne, R. Fabre, P. Lépine.

XXX. *Prix Charles Dhéré.* — MM. R. Souèges, R. Courrier, J. Tréfouël, P.-P. Grassé, F. Perrin, R. Fabre, M. Fontaine, H. Bénard.

XXXI. *Fondation Charles - Léopold Mayer.* — MM. R. Courrier; M. Delépine, G. Champetier; R. Souèges, R. Heim; P.-P. Grassé, Em. Fauré-Fremiet; R. Fabre, M. Fontaine; L. Binet, F. de Gaudart d'Allaines; J. Duclaux, P. Lépine.

XXXII. *Prix Paul Bertrand.* — MM. R. Souèges, R. Courrier, R. Heim, H. Humbert, J. Piveteau, L. Plantefol, R. Gautheret, P. Dangeard.

XXXIII. *Prix Henry Wilde.* — MM. M. Delépine, L. de Broglie, G. Fayet, É. G. Barrillon, R. Courrier, G. Darrieus, G. Poivilliers, P. Tardi, J. Lecomte.

XXXIV. *Prix Laura Mounier de Saridakis.* — MM. J. Tréfouël, L. de Broglie, R. Courrier; J.-J. Trillat, J. Lecomte; M. Delépine, J. Roche; L. Binet, F. de Gaudart d'Allaines.

XXXV. *Prix Cognacq-Jay (Samaritaine).* — MM. L. de Broglie, R. Courrier et les membres qui seront désignés, s'il y a lieu, à la suite d'une discussion préliminaire.

XXXVI. *Prix du Crédit Lyonnais.* — MM. L. de Broglie, R. Courrier; G. Darrieus, H. Parodi, R. Perrin, A. Léauté, L. Velluz, M. Ponte et trois membres, qui seront désignés à la suite d'une discussion préliminaire.

XXXVII. *Fondation Jaffé.* — MM. J. Tréfouël, M. Roy, L. de Broglie, R. Courrier et les membres qui seront désignés, s'il y a lieu, à la suite d'une discussion préliminaire.

La séance est levée à 16 h.

R. C.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE JANVIER 1965.

Ciba foundation Symposium. *Cellular biology of myxovirus infections*, edited by G. E. W. WOLSTENHOLME and JULIE KNIGHT. *Cardio-myopathies*, edited by G. E. W. WOLSTENHOLME and MAEVE O'CONNOR. London, J. and A. Churchill, 1964; 2 vol. 21 cm.

Optical circular dichroism. Principles, Measurements and applications, by LÉON VELLUZ, MAURICE LEGRAND and MARC GROSJEAN. Translated from the French manuscript by JOHN MAC CORDICK. Verlag Chemie G. M. B. H., Weinheim-Bergstr., 1965; 1 vol. 24,5 cm (présenté par M. Léon Velluz).

Chemie im Dienst der Archäologie Bautechnik Denkmalpflege, von J. ARVID HEDVALL, mit beiträgen von GUNNAR DEGELIUS und HJALMAR GRANHOLM. Göteborg, Akademiförlaget-Gumperts, 1962; 1 vol. 25,5 cm.

Sur l'expression de l'énergie électromagnétique, par PAUL POINCELOT. Extrait des *Annales des Télécommunications*, t. 19, nos 5-6, 1964; 1 tirage à part 27 cm.

Diffraction de la houle par une jetée, par PAUL POINCELOT. Extrait des *Cahiers océanographiques*, XVIe année, no 10, 1964; 1 tirage à part 27 cm (multicopié).

Bureau de recherches géologiques et minières. Dakar. Groupe Laboratoires. Biochimie. *La solubilisation de l'or par voie bactérienne. Notice introductive*, par Y. PARÈS. *Mise en évidence d'un cycle de l'or dû aux bactéries*, par Y. PARÈS et R. MARTINET. *Intervention des bactéries dans le cycle de l'or. Étude biologique du phénomène*, par Y. PARÈS et R. MARTINET. *Action des bactéries autotrophes dans le cycle de l'or*, par Y. PARÈS et J. GIRAUD. *Action de quelques bactéries hétérotrophes banales dans le cycle de l'or*, par Y. PARÈS. *Essai d'épuisement des latérites aurifères par voie bactérienne*, par Y. PARÈS et J. CUPER. *Intervention des bactéries dans la solubilisation du cuivre. Action de* Serratia marcescens *dans le cycle biologique des métaux. Action d'*Agrobacterium tumefaciens *dans la mise en solution de l'or*, par Y. PARÈS; 1 recueil 28 cm (multicopié).

Institut des hautes études de Dakar. *Annales de l'École supérieure des Sciences*. 1954, Tome 1; 1955, Tome II; 1957, Tome III; 1959, Tome IV; 1960, Tome V; 5 vol. 27 cm.

Diagnostic des maladies à virus, par R. SOHIER. Paris, Flammarion, 1964; 1 vol. 25 cm.

Considérations nouvelles sur la variation de la température dans l'Antarctique, par JULES ROUCH. Extrait du *Bulletin de l'Association des géographes français*, 1964; 1 tirage à part 24 cm.

Encyclopédie entomologique; Série A-XL. *Le Pin maritime. Dépérissement général dans le Var. Étude du rôle des Insectes, des conditions climatiques, des facteurs biologiques*, par C. CHARARAS. Paris, Paul Lechevalier, 1964; 1 vol. 25 cm (présenté par M. Pierre-P. Grassé).

Tertiary floras of Japan. Miocene floras. The collaborating Association to commemorate the 80th anniversary of the Geological Survey of Japan, 1963; 1 vol. 25,5 cm.

Extraits du *Bulletin de l'Association des Anatomistes*. XLVIIIe réunion, Toulouse, 15-19 avril 1962. *Techniques de greffe de fragments de tissu pulmonaire permettant de les soumettre à l'action de diverses substances*, par J. BOUCHARD. *Observation en contraste de phase de la régénération* « per primam intentionem » *des fibres nerveuses en culture chez l'embryon de poulet*, par B. COURTEY. *Effets sur la vascularisation de l'embryon de poulet de broyats embryonnaires irradiés*, par J.-P. DENÈFLE. *Action des goudrons entiers de tabac sur la croissance des fibres nerveuses médullaires de l'embryon de poulet* in vitro, par J. GUIMARD. *La greffe simultanée intraoculaire et chorioallantoïdienne de gonades mâles et d'épiphyse chez l'embryon de poulet*, par M.-J. THILLARD; 5 tirages à part 24 cm.

Académie royale de Belgique. *Bulletin de la Classe des Sciences*, 5e série, t. L, 1964. *On the mineral components and the remnants of organic structures in shells of fossil molluscs,*

par J. GRANDJEAN, CH. GRÉGOIRE et A. LUTTS. Bruxelles, Palais des Académies, 1964; 1 fasc. 25 cm.

Archives internationales de Pharmacodynamie et de Thérapie, fondées par E. GLEY et J. F. HEYMANS. *Propriétés pharmacodynamiques comparées de quelques dérivés méthylés de phénolamines naturelles*, par A. CESSION-FOSSION, R. MICHAUX et W. G. VERLY. Gand, Secrétariat de rédaction, et Bruxelles, Office international de Librairie, 1964; 1 extrait 24 cm.

Alumni, 34, 1964. *Les aspects cellulaires du transport actif*, par ERNEST SCHOFFENIELS; 1 extrait 22,5 cm.

Archives internationales de Physiologie et de Biochimie, 72, 1964. *Action de la stimulation électrique du plexus brachial sur la différence de potentiel de la peau isolée de grenouille*, par ERNEST SCHOFFENIELS; 1 extrait 24,5 cm.

Life Science, Vol. 3, 1964. *Effect of inorganic ions on the activity of* L-*glutamic acid dehydrogenase*, by E. SCHOFFENIELS; 1 extrait photocopié 26,5 cm.

Les zoologistes français aux États-Unis au début du XIXe *siècle*, par RAOUL-MICHEL MAY. Paris, Palais de la Découverte, série D 90, 1963; 1 fasc. 18 cm.

La faune du sol et des rocailles, par RAOUL-MICHEL MAY. Extrait de *Plantes de montagne*, 1963, t. III, no 45; 1 fasc. 24 cm.

L'œuf d'Ascidie : réactif biologique vis-à-vis d'antimitotiques et de cancérigènes, par JACQUES BOUCHARD, CHRISTIANE BOUCHARD-MADRELLE et RAOUL-MICHEL MAY. Extrait du volume jubilaire dédié à Georges Petit. Supplément no 17, *Vie et Milieu*, 1964; 1 fasc. 24 cm.

Action de substances endogènes et exogènes sur le tissu nerveux en culture, par RAOUL-MICHEL MAY et JACQUELINE GUIMARD, in *Annales de Biologie*, t. III, fasc. 3-4, 1964; 1 fasc. 24 cm.

Comparaison de l'action des rayons X et de l'anavenin du Serpent Naja Naja *sur les mitoses de la cortico-surrénale chez la Souris*, par RAOUL-MICHEL MAY, J. GUIMARD et J.-P. DENÈFLE. Extrait des *Archives d'Anatomie microscopique et de Morphologie expérimentale*, t. 53, no 1, 1964. Paris, Masson; 1 fasc. 24 cm.

Action différentielle des rayons X et ultraviolets sur le tardigrade Macrobiotus Areolatus *à l'état actif et desséché*, par RAOUL-MICHEL MAY, MONIQUE MARIA et JACQUELINE GUIMARD. Extrait du *Bulletin biologique de la France et de la Belgique*, t. XCVIII, 1964, fasc. 2; 1 fasc. 25 cm.

Précis de sciences biologiques, sous la direction de P.-P. GRASSÉ. *Zoologie*. II. *Vertébrés*, par PIERRE-PAUL GRASSÉ et CHARLES DEVILLERS. Paris, Masson, 1965; 1 vol. 24,5 cm.

Le calcul différentiel dans les espaces de Banach, par ARISTOTE D. MICHAL. Traduit de l'anglais par A. BADRIKIAN. Vol. II. *Équations différentielles dans les espaces abstraits et applications à l'analyse, la géométrie et la mécanique*. Paris, Gauthier-Villars, 1964; 1 fasc. 24 cm.

Électrotechnique. Tome IV. *Machines tournantes à courants alternatifs*, par FRANÇOIS COHEN. Paris, Gauthier-Villars, 1964; 1 vol. 24 cm.

Principes et applications de l'analyse booléenne, par MICHEL CARVALLO, in *Collection de Mathématiques économiques*. Paris, Gauthier-Villars, 1965; 1 vol. 24 cm.

Premier Ministre. Commissariat à l'Énergie atomique. Rapport C. E. A.-R 2590. *Une nouvelle méthode d'étude du métabolisme de l'iode : la méthode d'équilibre isotopique. Aspects cinétiques et quantitatifs obtenus chez le Rat*, par CLAUDE SIMON. Thèse. Centre d'Études nucléaires de Saclay, 1964; 1 fasc. 27 cm.

The Year Book of the Royal Society of London 1964. London, The Royal Society; 1 vol. 22 cm.

Biographical memoirs of fellows of the Royal Society, vol. 10, London, The Royal Society, 1964; 1 vol. 26 cm.

David Keilin, 1887-1963, by T. MANN. Reprinted from the *Biographical Memoirs of fellows of the Royal Society*, vol. 10, 1964; 1 fasc. 25 cm.

Adanson : ses travaux sur les Blés. Ses observations sur l'Orge miracle, par J.-P. NICOLAS. Extrait du *Journal d'Agriculture tropicale et de Botanique appliquée*, t. XI, nos 8-9, 1964; 1 fasc. 24 cm.

A la recherche de l'infiniment petit, par ROGER ANTHOINE. Extrait d'*Énergie nucléaire*, vol. 6, nos 1 et 2, 1964. Genève, C. E. R. N., 1 fasc. 31 cm.

Université de Paris, Palais de la Découverte, série D 98. *M.-J.-P. Flourens et J. E. Purkynè et les débuts de la physiologie de la posture et de l'équilibre*, par VLADISLAV KRUTA; 1 fasc. 18 cm.

La régularité moyenne dans la théorie métrique, par W. J. TRJITZINSKY, in *Mémorial des Sciences mathématiques*, fasc. 157. Paris, Gauthier-Villars, 1965; 1 fasc. 24 cm.

Hommage à Jean Orcel, Paris, 20 octobre 1964. La Celle-Saint-Cloud, Imprimerie Grandier; 1 fasc. 26 cm.

Comptes rendus mensuels des séances de l'Académie des Sciences d'Outre-Mer. Tome XXIV, séance du 2 octobre 1964, réception de M. ANDRÉ GOUGENHEIM. *Éloge de Charles Jacob*. Paris, 1964; 1 fasc. 24,5 cm.

Acta facultatis medicæ Universitatis Brunensis. 12. *Beginnings of the scientific Carreer of J. E. Purkynè*, by VLADISLAV KRUTA. Brno, 1964; 1 vol. 24 cm (en langue polonaise).

Polska akademia nauk. Monografie matematyczne. Tom 42. *Elementary theory of numbers*, by WACLAW SIERPINSKI. Translated from Polish by A. HULANICKI. Warszawa, 1964; 1 vol. 25 cm.

A selection of problems in the theory of numbers, by WACLAW SIERPINSKI. Translated from the Polish by A. SHARMA. New York, Pergamon Press Book, The Mc Millan Cy, 1964; 1 vol. 21,5 cm.

Remarque sur un problème de M. P. Erdös, par WACLAW SIERPINSKI. Extrait des *Publications de l'Institut mathématique*, t. 4, 1964 (18) et *Sur l'équation diophantienne* $2^x - xy = 2$, par A. ROTKIEWICZ et WACLAW SIERPINSKI, t. 4, 1964 (18). Beograd; 2 fasc. 23,5 cm.

Sur les suites d'entiers deux à deux premiers entre eux, par WACLAW SIERPINSKI. Genève, Imprimerie Kundig, 1964; 1 extrait 24 cm.

Les binomes $x^2 + n$ *et les nombres premiers*, par WACLAW SIERPINSKI, 1964, nos 5-6. *Sur les nombres pentagonaux*, par WACLAW SIERPINSKI, in *Bulletin de la Société Royale des Sciences de Liège*, 1964, nos 9-10; 2 extraits 24 cm.

Revue de Mathématiques élémentaires. Vol. XIX, 2, 1964. *Sur une propriété des nombres naturels*, par WACLAW SIERPINSKI. Vol. XIX, 5, 1964. *Sur les nombres* $a^n + 1$, par WACLAW SIERPINSKI; 2 pages 24 cm.

Scripte mathamatica. Vol. XXVI, n° 3. *Projective and analytic sets*, by WACLAW SIERPINSKI; 1 extrait 24,5 cm.

ERRATUMS

—

(*Comptes rendus* du 4 janvier 1965.)

Ouvrages présentés ou reçus :

Page 25, 13e ligne, *au lieu de* M. **Pierre Pruvost** offre en hommage à l'Académie une collection de mémoires multicopiés du Bureau de Recherches Géologiques et Minières à Dakar : *La solubilisation de l'or par voie bactérienne*, par Mlle Yvette Pares, Mme J. Giraud et MM. R. Martinet et J. Cuper, *lire* M. **André-Romain Prévot** offre en hommage....



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ALGÈBRE. — *Au sujet des Notes de M. Konguetsof.*
Note de M. **Marc Krasner**, présentée par M. René Garnier.

M. Konguetsof a publié récemment quatre Notes [1] consacrées à la structure d'annéïde, généralisant celles de corpoïde et d'anneau. Son étude, d'ailleurs superficielle, comporte quelques erreurs que je suis obligé de signaler.

1. Un *annéïde* est un ensemble A muni d'une multiplication partout définie xy et d'une addition partielle $x+y$ (on dit que x, y sont *addibles* et l'on écrit $x \#\!\!= y$ si $x+y$ existe) telles que : 1° A est un demi-groupe multiplicatif avec un annulateur o; 2° pour tout $a \in A$, on a $o \#\!\!= a$ et $a \#\!\!= o$; 3° $x \#\!\!= y$ est une relation réflexive, symétrique et *presque transitive*, la presque transitivité signifiant que $x \#\!\!= y \#\!\!= z$ et $y \neq o$ impliquent $x \#\!\!= z$; 4° l'ensemble R_a des $x \in A$ addibles avec un $a \in A$ non nul est un groupe abélien par rapport à l'addition, dont o est l'élément neutre; 5° la multiplication est bilatéralement distributive par rapport à l'addibilité et à l'addition ($x \#\!\!= y$ implique $xz \#\!\!= yz$, $zx \#\!\!= zy$, $(x+y)z = xz+yz$, $z(x+y) = zx+zy$); 6° il existe un $a \in A$ non nul. A est un corpoïde si l'ensemble A^* de ses éléments non nuls est un groupe multiplicatif et un anneau si $x+y$ est partout définie.

2. Dans sa première Note, après avoir défini les annéïdes et énoncé quelques propositions triviales à leur sujet (appelées propositions 1-4), l'auteur prétend (théorème 1) que le produit direct de deux annéïdes A_1, A_2 qu'il définit est un annéïde. Or, non seulement la « définition » est contradictoire, mais un tel produit direct ne peut pas être raisonnablement défini.

En effet, l'auteur prend comme support de l'annéïde à définir $A_1^* \times A_2^* \cup (o, o)$, et il pose

$$(a_1, a_2) \#\!\!= (b_1, b_2) \iff a_1 \#\!\!= a_2 \quad \text{et} \quad b_1 \#\!\!= b_2;$$
$$(a_1, a_2) + (b_1, b_2) = (a_1+b_1, a_2+b_2).$$

Or, si $a_1 \neq o$, $a_2 \neq o$, $a_1 \#\!\!= b_1$ et $a_1 \neq -b_1$, $b_2 = -a_2$, on a

$$(a_1, a_2) \#\!\!= (b_1, b_2)$$

et $(a_1, a_2)+(b_1, b_2)$ est $(a_1+b_1, a_2+b_2 = o)$, donc en dehors du support adopté, et la définition est contradictoire. Si, avec les mêmes addibilité et addition, on cherchait à y remédier, en prenant comme support $A_1 \times A_2$, on obtiendrait (a_1+b_1, o), où $a_1 \#\!\!= b_1$ et $b_1 \neq -a_1$, comme somme $(a_1, a_2)+(b_1, -a_2)$ quel que soit $a_2 \in A_2$; mais alors, si a_2 et a'_2 ne sont pas addibles, (a_1, a_2) et (a_1, a'_2) sont addibles avec (a_1+b_1, o) sans être addibles l'un avec l'autre et l'addibilité n'est pas presque transitive. On ne peut pas élargir raisonnablement l'addibilité pour que tous les (a_1, x_2), où a_1 est fixé et x_2 parcourt A_2, deviennent addibles, car comment définir

$(a_1, a_2) + (a_1, a'_2)$ quand a_2 et a'_2 ne sont pas addibles? Si, finalement, on cherche à remédier à la situation en identifiant tous les (x_1, o) [et tous les (o, x_2)] à $o = (o, o)$, les domaines d'addibilité des éléments non nuls cessent d'être des groupes abéliens par rapport à l'addition. La situation est sans issue.

D'ailleurs, à la fin de la même Note, Konguetsof donne, sous le nom de proposition 6, la définition de la puissance cartésienne quelconque d'un annéïde en prétendant qu'elle l'est également. Pour les mêmes raisons, sa définition est contradictoire et ne peut pas être raisonnablement modifiée de manière que l'objet construit devienne un annéïde.

Sous le nom de théorème 2, l'auteur définit le produit direct... $\{o\} \times A$ de $\{o\}$ par A et constate que c'est un annéïde... et pour cause, car cet annéïde est le même A à l'isomorphisme trivial $a \to (o, a)$ près.

3. Ensuite, l'auteur consacre plus d'une page (sous le nom de théorème 3 et 4 et de proposition 5) à discuter la relation d'équivalence dans A (et le quotient de A par cette relation, organisé en annéïde) telle que, C_a désignant la classe de $a \in A$ modulo cette relation, on ait : 1° $b \in C_a \Rightarrow a \# b$; 2° $C_0 = \{o\}$; 3° si $a \# b$, $C_a + C_b = C_{a+b}$; 4° $C_a C_b = C_{ab}$. Or une telle relation d'équivalence est tout simplement l'identité, et cela se voit immédiatement. En effet, pour tout $a \in A$, on a $-a \# a$ et $C_a + C_{-a}$ est $C_{a+(-a)} = C_0 = \{o\}$. Si $a \neq o$, C_a et C_{-a} sont des sous-ensembles du groupe additif abélien R_a, et comme leur somme est l'ensemble d'un seul élément o, chacun d'eux est un ensemble d'un seul élément. Comme $a \in C_a$, on a $C_a = \{a\}$. Et le quotient de A par cette relation est A lui-même.

D'ailleurs, cette équivalence est le cas particulier de la congruence modulo un idéaloïde que l'auteur introduit dans sa 4e Note [et au sujet de laquelle il énonce le résultat assez trivial et peu nouveau (2) que le quotient s'organise en un annéïde], à savoir le cas où cet idéaloïde est $\{o\}$, ce qui rend manifeste que cette équivalence est discrète. On cherche la raison de tels développements.

4. Le théorème 5 et ses deux corollaires méritent d'être cités.

Théorème 5. — *Soit* A *un annéïde et soit* S *une relation d'équivalence, qui respecte l'addibilité. Si* C_a *est la classe d'équivalence modulo* S *d'un élément* $a \in A$, *et si* R_a *est la classe d'addibilité de* a, *on a* $C_a \subseteq R_a$.

Corollaire 1. — *La relation d'addibilité est la moins fine des relations d'équivalence qui la respectent.*

Corollaire 2. — *Les classes* C_x *modulo* S, *où* $x \in R_a$, *forment une partition de* R_a.

Le corollaire 1 est faux, car... l'addibilité n'est pas une relation d'équivalence. Quant au reste, c'est vide. En effet, si R_1 et R_2 sont deux relations binaires quelconques dans un ensemble E telles que R_1 respecte R_2 (autrement dit, $x R_1 y \Rightarrow x R_2 y$), il est évident que l'ensemble C_{x, R_1} des $y \in E$ tels que $x R_1 y$ est contenu dans l'ensemble analogue C_{x, R_2}, et qu'une relation est la moins fine des relations, qui la respectent. En particulier, si R_1 est

une équivalence, les $C_{x, R_1} \subseteq C_{a, R_2}$ en forment une partition. Tout cela est trivial et ne dépend d'aucun caractère spécial des relations et de leur support, et la structure d'annéïde n'intervient en rien dans les énoncés cités.

5. Dans sa 2e Note, Konguetsof définit certaines relations d'équivalence dans A à partir de ses addibilité et multiplication, et affirme, pour la plupart, leur identité avec l'addibilité. Or, même en se restreignant à A^* (car, autrement, l'addibilité n'est pas une équivalence), c'est faux pour les relations qu'il appelle R_4, R_5 et R_6, définies comme suit : soient $a \in A$ et $B \subseteq A$, et soient $f_1(B, a)$, $f_2(B, a)$, $f_3(B, a)$ les ensembles des $x \in A$ tels que, pour tout $b \in B$, on ait respectivement $bx \# a$, $xb \# a$, à la fois $bx \# a$ et $xb \# a$. On pose aR_4a', aR_5a', aR_6a' si pour tout $X \subseteq A$, on a respectivement

$$f_1(X, a) = f_1(X, a'), \qquad f_2(X, a) = f_2(X, a'), \qquad f_3(X, a) = f_3(X, a').$$

Si $a \neq o$ et si $a' \neq o$, $a \# a'$ implique trivialement chacune de ces relations. Mais l'inverse est, en général, faux, comme le montre l'exemple contraire suivant. Soit E un ensemble d'au moins deux éléments, et soit L(E) le demi-groupe non commutatif libre engendré par E, c'est-à-dire l'ensemble des mots de E, la multiplication étant la juxtaposition. Ajoutons à $A^* = L(E)$ un annulateur o avec la multiplication $ox = xo = o$ pour tout $x \in A = A^* \cup \{o\}$. Posons, pour tout $x \in A$, $o \# x$, $x \# o$ et $o + x = x + o = x$. Si $a \in A^*$ et si $x \in A^*$, posons $a \# x \Leftrightarrow a = x$ et $a + a = o$. L'objet construit A est bien un annéïde. Si $x \in A^*$ et $y \in A^*$, on a $xy \in A^*$ et $xy \# z$ implique $z = xy$. Or, en tant que mot de E, xy a la longueur $\geqq 2$. Donc, il n'est addible avec aucun $e \in E$, et, si e, $e' \in E$ sont distincts, il n'est addible avec ee' que si $x = e$ et $y = e'$. Puisque $xo = ox = o$ est addible avec tout élément de A, on a, pour tout $e \in E$,

$$f_1(X, e) = f_2(X, e) = f_3(X, e) = A \quad \text{ou} \quad \{o\}$$

selon que $X = \{o\}$ ou $X \neq \{o\}$. Donc tous les $e \in E$ sont congrus modulo R_4, R_5 et R_6, tandis qu'ils ne sont pas addibles quand ils sont distincts. En considérant les $f_i(X, ee')$, on constate, d'une manière analogue, que $R_4 \neq R_6$ et $R_5 \neq R_6$.

6. La 4e Note contient deux erreurs graves. Konguetsof appelle *intégroïde* un annéïde commutatif sans diviseurs de zéro. Il énonce les conditions « suffisantes » suivantes [3] pour qu'un intégroïde soit plongeable (avec préservation de ses addibilité, addition et multiplication) dans un corpoïde commutatif : 1° $ax = ay \Rightarrow x = y\,(a, x, y \in A, a \neq o)$ et 2° si $x \# y$, il existe un $\omega \in A$ tel que $x = \omega y\,(x, y \in A^*)$. Même si ces conditions étaient suffisantes, le résultat aurait été bizarre, car un anneau satisfaisant à la condition 2° est un corps et, dans le cas des anneaux intègres, le résultat dirait qu'un corps commutatif est plongeable dans un corps commutatif ! Mais elles ne sont pas suffisantes, comme le montre l'exemple contraire suivant : considérons un corpoïde commutatif Q, dont le corps R possède des sous-corps propres $r \subset R$ et dont le groupe $\Gamma = Q^*/R^*$ (écrit multi-

plicativement et dont l'unité est notée I) est totalement ordonné (tel est le squelette d'un corps valué, à corps résiduel R non premier et à groupe de valuation $\Gamma \neq \{I\}$, dont on maintient l'ordre). Soit $\gamma(a)$, $a \in Q$, l'élément $a R^*$ de $\Gamma \cup \{0\}$ auquel appartient a [en particulier, $\gamma(1) = I = R^*$]. Le support de l'annéïde A à construire sera l'ensemble des $a \in Q$ tels que $\gamma(a) \leqq 1$ [on pose $\gamma(0) = 0 < 1$], et l'on y maintiendra, comme multiplication de A, celle de Q. A est un sous-annéïde de Q contenant R et satisfaisant aux conditions 1° et 2° de Konguetsof. En ce qui concerne l'addibilité et l'addition de A, on maintiendra celles de Q sur l'ensemble A_1 des $a \in A$ tels que $\gamma(a) < 1$, et A_1 devient, de cette manière, un sous-annéïde à la fois de Q et de A tel que son semi-groupe multiplicatif A_1^* ait Q comme groupe-quotient. Par contre, sur $I \cup \{0\} = R$, on prendra une addibilité plus faible que celle de Q, en fixant un sous-corps propre r de R et en posant pour $x, y \in R$, $x \# y \Leftrightarrow x \in ry$ ou $y \in rx$, et la somme de tels éléments de R sera définie comme dans Q. A est un intégroïde par rapport aux addition, addibilité et multiplication ainsi définies et, comme l'addibilité dans A implique toujours celle dans Q, il satisfait aussi aux conditions de Konguetsof. On constate facilement que, s'il est possible de plonger (avec préservation de l'addibilité et des opérations) un intégroïde A' dans un corpoïde Q', le sous-corpoïde $q(A')$ engendré par A' est unique (indépendamment du choix de Q') à l'isomorphisme canonique près préservant tout $a' \in A'$. Si A'' est un sous-annéïde de A' tel que tout $a' \in A'$ soit quotient d'éléments convenables de A'', on a $q(A') = q(A'')$ à l'identification canonique près. Or, si A est plongeable dans un corpoïde et si l'on pose $A' = A$, $A'' = A_1$, on est dans un tel cas. Mais on a, alors, $q(A) = q(A_1) = Q$, et l'on constate que le plongement canonique de A dans $q(A_1) = Q$ est l'application identique; par suite, l'addibilité dans l'intégroïde A et dans son support, en tant que sous-ensemble du corpoïde Q, ne coïncident pas, ce qui montre que A ne peut pas être plongé dans un corpoïde avec préservation de structure.

Après avoir dit (ce qui est vrai, mais trivial) que, si A possède une unité 1, tout R_a, $a \in A$, est un R_1-module, Konguetsof énonce que le groupe additif de R_a est une image homomorphe de R_1. Il n'en est rien car, dans l'intégroïde A de l'exemple précédent, on a $R_1 = r$, tandis que, si $a \notin R$, on a $R_a = Ra$ et R_a est un R_1-module de rang $(R : r) > 1$. Si r est un corps fini, l'ordre de R_a est plus grand que celui de R_1, donc R_a ne peut pas en être une image homomorphe.

(1) *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 21 et 2377; 258, 1964, p. 1961 et 3613.

(2) Déjà énoncé et prouvé dans des cas particuliers (mais la démonstration vaut pour le cas général) par M. Krasner (annéïde $q_\pi[x]$ des polynomes de pente π en x sur un corpoïde commutatif sans torsion q, *Séminaire Krasner*, 1953-1954, p. 87-89) et A. E. Sagastume Berra (*Système d'homogénéité*, Univ. Nac. La Plata, Publ. Fac. Ci. Fisicomat., 2e série Rev. 6, n° 3, 1959, p. 5-17.

(3) La véritable condition nécessaire et suffisante de plongement est si $a \neq 0$, $ax \# ay \Rightarrow x \# y$.

(*Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES. — *Compléments relatifs à la stabilité* (α, β, T). Note (*) de M. **René Hayart**, présentée par M. Henri Villat.

1. Extension du théorème sur la stabilité (α, β, T). — Nous avons donné dans une Note précédente (1) un théorème dit de stabilité (α, β, T) et, selon l'habitude dans ce genre de questions, nous avions conservé l'hypothèse d'unicité de toute solution partant de $x = x_0$ tel que $\|x\| < a$ à $t = t_0 \in [0, T[$.

Cette hypothèse n'est pas nécessaire et la continuité de $X(x, t)$ suffit. En effet, cela assure l'existence d'au moins une solution et la démonstration prouve que toute solution partant de $x = x_0$, tel que $\|x_0\| \leqq \lambda$, à $t = 0$ satisfait à $\|x(t)\| < \beta$ pour $t \in [0, T]$.

2. Applications du théorème précédent. — L'équation différentielle classique

$$(1) \qquad q'' + \mu q' + \lambda q = 0 \qquad (\lambda \text{ et } \mu = \text{Cte})$$

peut être considérée comme déduite par linéarisation de

$$(2) \qquad q'' + (\mu - g)\, q' + \lambda q(1 - f) = 0,$$

où f et g désignent des fonctions continues de q, q' et t nulles pour $q = q' = 0$.

A l'équation (2) nous associerons l'équation matricielle

$$(3) \qquad x' = X(x, t), \qquad x = \begin{pmatrix} q \\ q' \end{pmatrix}, \qquad X = \begin{pmatrix} 1 \\ -\lambda q(1-f) - (\mu - g)\, q' \end{pmatrix}$$

et poserons

$$\|x\| = \sqrt{q^2 + q'^2}.$$

Si $\lambda > 0$, après changement linéaire de fonction ou de variable on peut supposer $\lambda = 1$.

Théorème. — *Si* $\lambda = 1$ *et si pour* $(x, t) \in \Omega$ *défini par* $\|x\| \leqq \beta$, $t \in [0, T]$ *on a*

$$(I) \qquad \text{borne sup} f = k < 1,$$

$$(II) \qquad 2(\mu - g)\, q'^2 + \lambda q^2 [f'_q q' - f'_{q'} q(1 - f) + f'_t - f'_{q'} q'(\mu - g)] \geqq 0$$

en supposant f *différentiable;*

$$(III) \qquad \frac{\alpha^2}{1 - k} < \gamma^2 = \begin{cases} \beta^2 & \text{pour } A = \underset{\|x\| \leqq \beta}{\text{borne inf}} f(q, q', 0) \geqq 0, \\ \dfrac{\beta^2}{1 - A} & \text{pour } A < 0, \end{cases}$$

alors $x(t) = 0$ *est solution de* (2) *possédant la stabilité* (α, β, T).

Preuve. — Posons

$$v(x, v) = q'^2 + q^2(1 - f) \qquad \text{et} \qquad w(x) = q'^2 + q^2(1 - k).$$

D'après (I),

$$v(x, t) \geqq w(x) \quad \text{pour } x \neq 0 \qquad \text{et} \qquad v(0, t) = w(0) = 0.$$

En suivant une solution de (2) on a

$$\frac{dv}{dt} = 2q'q'' + 2qq'(1-f) - q^2\frac{df}{dt} = -2(\mu - g)q'^2 - q^2\frac{df}{dt} \leqq 0$$

d'après (II). En d'autres termes, v est une fonction de Liapounof dans Ω.
Par ailleurs, en posant $f_0 = f(q_0, q'_0, 0)$, on a, pour $\|x_0\| \leqq \lambda < \beta$,

$$A \leqq \text{borne inf} f_0 \leqq f_0 \leqq \text{borne sup} f_0 \leqq k < 1$$

et

(4) $$v(x_0, 0) = q_0^2 + q_0'^2 - q_0^2 f_0 \leqq \underset{\|x_0\| \leqq \lambda < \beta}{\text{borne sup}}\, v(x_0, 0) \leqq \begin{cases} \lambda^2 & \text{si } A \geqq 0. \\ \lambda^2(1 - A) & \text{si } A \leqq 0. \end{cases}$$

D'après (I), on a

(5) $$\underset{\|x\| = \beta}{\text{borne inf}}\, w(x) = \beta^2(1 - k) < \beta^2.$$

Enfin (III) permet de choisir λ^2 tel que

$$\alpha^2 \leqq \lambda^2 < \gamma^2(1 - k) < \beta^2,$$

ce qui, d'après (4) et (5), entraîne dans les deux cas

$$\underset{\|x_0\| \leqq \lambda}{\text{borne sup}}\, v(x_0, 0) < \underset{\|x\| = \beta}{\text{borne inf}}\, w(x).$$

Le théorème de stabilité (α, β, T) permet alors de conclure.

COROLLAIRE 1. — *Se déduit du théorème en remplaçant* (II) *par*

$$\text{borne sup}\, g \leqq \mu \quad (\mu > 0), \qquad f'_q q' - f'_{q'} q(1 - f) + f'_t - f'_{q'} q'(\mu - g) \geqq 0.$$

COROLLAIRE 2. — *Se déduit du théorème en remplaçant* (II) *par*

$$\text{borne sup}\, g \leqq \mu \quad (\mu > 0), \qquad f'_{q'} = 0, \qquad f'_q q' + f'_t \geqq 0.$$

(Dans le cas de données analytiques on peut choisir effectivement f indépendant de q'.)

COROLLAIRE 3. — *Se déduit du théorème en remplaçant* (II) *par*

$$\text{borne sup}\, g \leqq \mu \quad (\mu > 0), \qquad f'_q q' \leqq 0, \qquad f'_q q' - f'_{q'} q(1 - f) + f'_t \geqq 0.$$

Cas particulier :

$$f(q, q', t) = f(t) \quad (\mu = 0, g = 0)\,; \qquad f'_t \geqq 0, \qquad A = f(0).$$

Exemple. — Si $k = \text{Cte} \in [0, 1[$, $T = \pi/2$ et $f(t) = k \sin t$ [ou $T = \infty$ et $f(t) = k \operatorname{th} t$]; (III) se réduit à $\alpha^2 < \beta^2(1 - k)$ car $f(0) = 0$.

Remarque 1. — Si $f = g = 0$, $\lambda > 0$ et $\mu \geqq 0$ on sait que $q = 0$ est solution stable et même asymptotiquement stable si $\mu \neq 0$. On peut également vérifier directement la stabilité α, β, T quelles que soient ces

quantités (toujours avec $\alpha^2 < \beta^2$, $T > 0$). Ce résultat est aussi une simple application du théorème précédent.

Remarque 2. — Si $f = g = 0$, $\lambda < 0$ et $\mu = 0$ on peut supposer que $\lambda = -1$ et vérifier que $q = 0$, bien que solution instable, est solution stable (α, β, T) si $2\alpha^2 \leq \beta^2 e^{-2T}$. Ce résultat ne peut être prévu par le théorème précédent.

(*) Séance du 25 janvier 1965.

(1) *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 38.

(*Faculté Catholique des Sciences,*
25, *rue du Plat, Lyon, Rhône.*)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur une propriété des répartitions normales de probabilités dans les espaces* $l_p(1 \leq p < \infty)$ *et* H. Note (*) de M. **Nicolas Vakhania**, présentée par M. Paul Lévy.

On considère les répartitions normales de probabilités dans les espaces l_p et l'on démontre l'intégrabilité de la norme à une puissance arbitraire (non négative). D'un théorème connu de Riesz-Fisher résulte aisément que le fait démontré reste aussi valable pour un espace de Hilbert séparable quelconque. Pour ce cas, la démonstration de l'intégrabilité du carré de la norme est donnée dans le travail de E. Mourier (1).

Pour exposer la question considérée il existe deux formes équivalentes : on peut parler d'une variable aléatoire à valeurs dans l'espace l_p ou des répartitions de probabilités dans l_p. Nous allons nous en tenir à la deuxième forme, ce qui veut dire que comme espace des probabilités nous allons considérer $(l_p, \mathcal{B}_p, \nu_p)$. La notation l_p est connue : c'est l'espace de Banach de toutes les suites $x = \{x_k\}$ de nombres réels telles que $\|x\|_p = \left(\sum_{k=1}^{\infty} |x_k|^p\right)^{1/p} < +\infty$, $\mathcal{B}_p$ désigne la σ-algèbre des ensembles boréliens de l'espace l_p, ν_p désigne une répartition des probabilités sur $(l_p, \mathcal{B}_p)$. A l'élément aléatoire normal à valeurs dans l_p correspond alors une répartition normale sur $(l_p, \mathcal{B}_p)$. Par la définition générale connue de M. Fréchet (2), la répartition ν_p est appelée normale si toute fonctionnelle linéaire dans l_p, considérée comme une variable aléatoire ordinaire dans l'espace des probabilités $(l_p, \mathcal{B}_p, \nu_p)$, a une loi normale de répartition.

Nous formulons préalablement deux propositions élémentaires auxiliaires dont les démonstrations ne présentent aucune difficulté.

A. *Soit* $\{\xi_n\}$ *une suite de variables aléatoires,* $\{a_n\}$ *une suite infiniment croissante de nombres positifs et* $\varepsilon > 0$.

Si

$$\Pr\{\xi_n \geq a_n\} \geq \varepsilon \quad (n = 1, 2, \ldots), \qquad \Pr\{\xi_n \to +\infty \text{ quand } n \to \infty\} > 0.$$

B. *Supposons que la variable aléatoire* ξ *a une loi normale de répartition et* $E(\xi) = 0$. *Pour tout* $a \geq 0$ *et* $b \geq 0$, *l'égalité*

$$E(|\xi|^a) = C(a, b)\,[E(|\xi|^b)]^{\frac{a}{b}}, \qquad \text{où} \quad C(a, b) = \Gamma\left(\frac{a+1}{2}\right)\left[\Gamma\left(\frac{b+1}{2}\right)\right]^{-\frac{a}{b}} \pi^{\frac{2a-b}{2b}}$$

est vérifiée.

Passons maintenant au sujet principal de la Note.

Lemme 1 (3).

$$\{m_k(\nu_p)\} \in l_p, \qquad m_k(\nu_p) = \int x_k \nu_p(dx).$$

Démonstration. — Supposons que $\{m_k\} \overline{\in} l_p$. Alors, comme on sait, on peut trouver un élément $\{f_k\} \in l_q$ $[(1/q) + (1/p) = 1]$ tel que $\sum_{k=1}^{n} f_k m_k \to +\infty$.

quand $n \to \infty$. La fonctionnelle $f^{(n)}(x) = \sum_{k=1}^{n} f_k x_k$ est linéaire pour tout n et, donc, elle a une loi normale de répartition. C'est pourquoi

$$\nu_p \left\{ x : \sum_{k=1}^{n} f_k x_k \geqq \sum_{k=1}^{n} f_k m_k \right\} = \frac{1}{2}$$

et, en vertu de la proposition A, on a $\nu_p \left\{ x : \sum_{k=1}^{\infty} f_k x_k = +\infty \right\} > 0$, ce qui est en contradiction avec la condition $\{f_n\} \in l_q$.

LEMME 2.

$$\int \| x \|_p^p \nu_p(dx) < +\infty.$$

Démonstration. — D'après le Lemme 1, on peut, sans restreindre la généralité, supposer que $m_k(\nu_p) = 0$ ($k = 1, 2, \ldots$). Ensuite, désignons par F_n l'ensemble

$$\left\{ x : \sum_{k=1}^{n} | x_k |^p \geqq \alpha(1-\beta)\, s^{(n)} \right\}, \qquad \text{où} \quad s^{(n)} = \sum_{k=1}^{n} \int | x_k |^p \nu_p(dx).$$

Il suffit de démontrer l'existence des valeurs $\alpha > 0$ et $0 < \beta < 1$, telles que $\nu_p(F_n) \geqq \varepsilon > 0$. En effet, si le lemme est faux, alors $s^{(n)} \to +\infty$ quand $n \to \infty$ et alors la condition $\nu_p(F_n) \geqq \varepsilon > 0$ montre, d'après la proposition A, que $\| x \|_p = +\infty$ sur un ensemble de probabilité positive, ce qui est impossible.

Montrons maintenant l'existence des valeurs correspondantes des nombres α et β. Pour tout k la fonctionnelle $f_k(x) = x_k$ est linéaire et, par conséquent, elle a une loi normale de répartition. Donc, d'après la proposition B,

$$\int | x_k |^{2p} \nu_p(dx) = C(2p, p) \left[\int | x_k |^p \nu_p(dx) \right]^2.$$

En outre, il est facile à voir que

$$F_n \supset \left\{ x : \left| \sum_{k=1}^{n} | x_k |^p - \alpha s^{(n)} \right| \leqq \alpha\beta s^{(n)} \right\}.$$

En utilisant ces faits et des inégalités élémentaires connues, nous obtenons

$$\begin{aligned} \nu_p(F_n) &\geqq 1 - [\alpha\beta s^{(n)}]^{-2} \left[\sum_{k,j=1}^{n} \int | x_k |^p | x_j |^p \nu_p(dx) - 2\alpha s^{(n)2} + \alpha^2 s^{(n)2} \right] \\ &\geqq 1 - [\alpha\beta]^{-2} [C(2p, p) - 2\alpha + \alpha^2] \end{aligned}$$

et il suffit de prendre $2\alpha > C(2p, p)$ et $1 > \beta > \alpha^{-1}[C(2p, p) - 2\alpha + \alpha^2]^{1/2}$.

THÉORÈME [4].

$$\int \| x \|_p^t \nu_p(dx) < +\infty \quad \textit{pour tout } t \geqq 0.$$

Démonstration. — Supposons encore, sans restreindre la généralité, que $m_k(\nu_k) = 0$ ($k = 1, 2, \ldots$). En outre, posons que t est un multiple de p, c'est-à-dire $t = rp$, $r \geqq 1$. Pour tout entier naturel n, on a

$$\int \left(\sum_{k=1}^{n} |x_k|^p \right)^r \nu_p(dx) = \sum_{\vec{\alpha}} D_{\vec{\alpha}} \int \prod_{j=1}^{n} |x_j|^{\alpha_j p} \nu_p(dx),$$

où $D_{\vec{\alpha}}$ sont les coefficients polynominaux correspondants et la sommation se fait par rapport à tous les complexes $\vec{\alpha} = (\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n)$ pour lesquels les entiers non négatifs α_k ($k = 1, 2, \ldots, n$) satisfont à la condition $\sum_{k=1}^{n} \alpha_k = r$. Évaluons chaque terme de cette somme à l'aide de l'inégalité de Hölder pour le produit des fonctions $|x_1|^{\alpha_1 p}, |x_2|^{\alpha_2 p}, \ldots, |x_n|^{\alpha_n p}$ et pour les exposants $r/\alpha_1, r/\alpha_2, \ldots, r/\alpha_n$. En appliquant aussi la proposition B on obtient :

$$\int \left(\sum_{k=1}^{n} |x_k|^p \right)^r \nu_p(dx) \leqq \sum_{\vec{\alpha}} D_{\vec{\alpha}} \prod_{j=1}^{n} \left(\int |x_j|^t \nu_p(dx) \right)^{\frac{\alpha_j}{r}}$$

$$= C(t; p) \sum_{\vec{\alpha}} D_{\vec{\alpha}} \prod_{j=1}^{n} \left(\int |x_j|^p \nu_p(dx) \right)^{\alpha_j}$$

$$\leqq C(t; p) \left[\sum_{k=1}^{n} \int |x_k|^p \nu_p(dx) \right]^r \leqq C(t; p) \left[\int \|x\|_p^p \nu_p(dx) \right]^r$$

et la démonstration se termine par renvoi au lemme 2 et au lemme classique de Fatou.

En utilisant le théorème de Riesz-Fisher sur l'isométrie de l'espace de Hilbert séparable H et de l'espace l_2 on obtient aisément du théorème démontré le corollaire suivant :

Corollaire.

$$\int \|x\|_{\mathrm{H}}^t \nu_{\mathrm{H}}(dx) < +\infty,$$

où $t \geqq 0$ *et* ν_{H} *est une répartition normale quelconque dans* H.

(*) Séance du 25 janvier 1965.

(1) E. Mourier, *Ann. Inst. H. Poincaré*, 13, 1953, p. 161-244.

(2) M. Fréchet, *Ann. Inst. H. Poincaré*, 12, fasc. 1, 1951.

(3) Autrement dit, dans ce lemme on établit l'existence de l'espérance mathématique de la répartition ν_p.

(4) Ce théorème est donné (sans démonstration) dans la Note de l'auteur publiée dans la revue *Teoriya veroyatn. i primenen*, 9, 1964, p. 4.

(*Académie des Sciences de Georgie, Institut de Mathématiques, rue Dzershinski*, 8, *Tbilissi, U.R.S.S.*)

MAGNÉTOHYDRODYNAMIQUE. — *Étude expérimentale des oscillations forcées d'un liquide électroconducteur, dans un tube rectiligne de section circulaire, en présence d'un champ magnétique transversal.* Note (*) de MM. **Étienne Crausse**, **François Dorlhac**, **Yves Poirier** et **Charles Vivès**, transmise par M. Léopold Escande.

Étude expérimentale des oscillations forcées et sinusoïdales, dans un tube rectiligne de section circulaire, d'un liquide visqueux et électroconducteur soumis à un champ magnétique uniforme normal à l'écoulement. Courbes traduisant les variations de la vitesse moyenne maximale et de la différence de phase pour diverses valeurs des paramètres fondamentaux.

Une Note précédente ([1]) donne les résultats obtenus dans l'étude expérimentale des oscillations forcées sinusoïdales, dans un tube de section rectangulaire, d'un liquide visqueux et électroconducteur (mercure) soumis à un champ magnétique uniforme normal à l'écoulement. Le présent travail envisage, dans les mêmes conditions et avec le même dispositif expérimental, l'étude des oscillations forcées dans un tube de section circulaire plongé dans un champ magnétique uniforme normal à l'axe du tube.

Les enregistrements photographiques obtenus montrent alors que, quelle que soit la valeur du champ magnétique, et à condition d'opérer pour des fréquences suffisamment élevées, la vitesse moyenne du liquide dans la section varie sinusoïdalement en fonction du temps, avec une fréquence égale à celle des oscillations de la pression appliquée aux deux extrémités du tube. Les résultats numériques seront donc donnés en ne considérant que les valeurs de la vitesse moyenne maximale V et de la différence de phase φ entre les oscillations de la vitesse moyenne et celles de la pression.

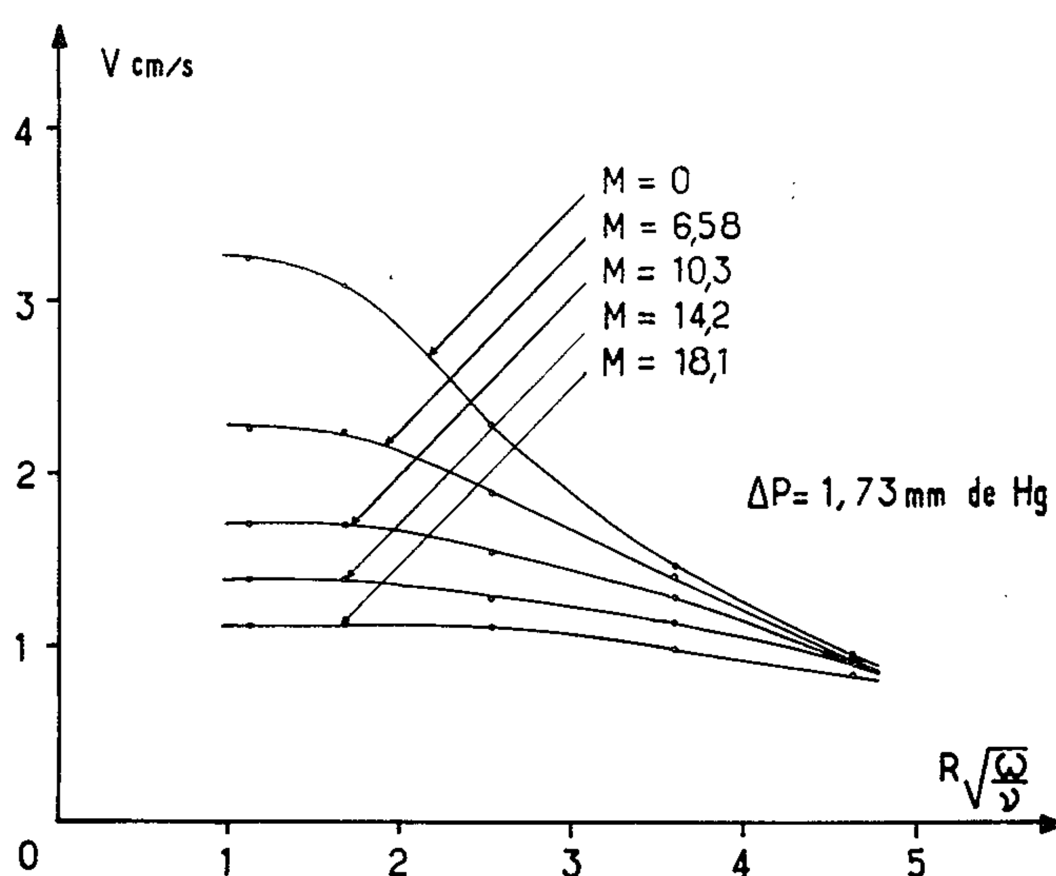


Fig. 1.

Les variations de V et de φ sont représentées sur les figures 1 et 2 en fonction du paramètre $R\sqrt{\omega/\nu}$, où R désigne le rayon du tube, ω la pulsation des oscillations et ν la viscosité cinématique du mercure. Ces résultats sont obtenus pour une valeur donnée, égale à 1,73 mm de mercure, de la pression maximale ΔP et pour plusieurs champs magnétiques H, c'est-

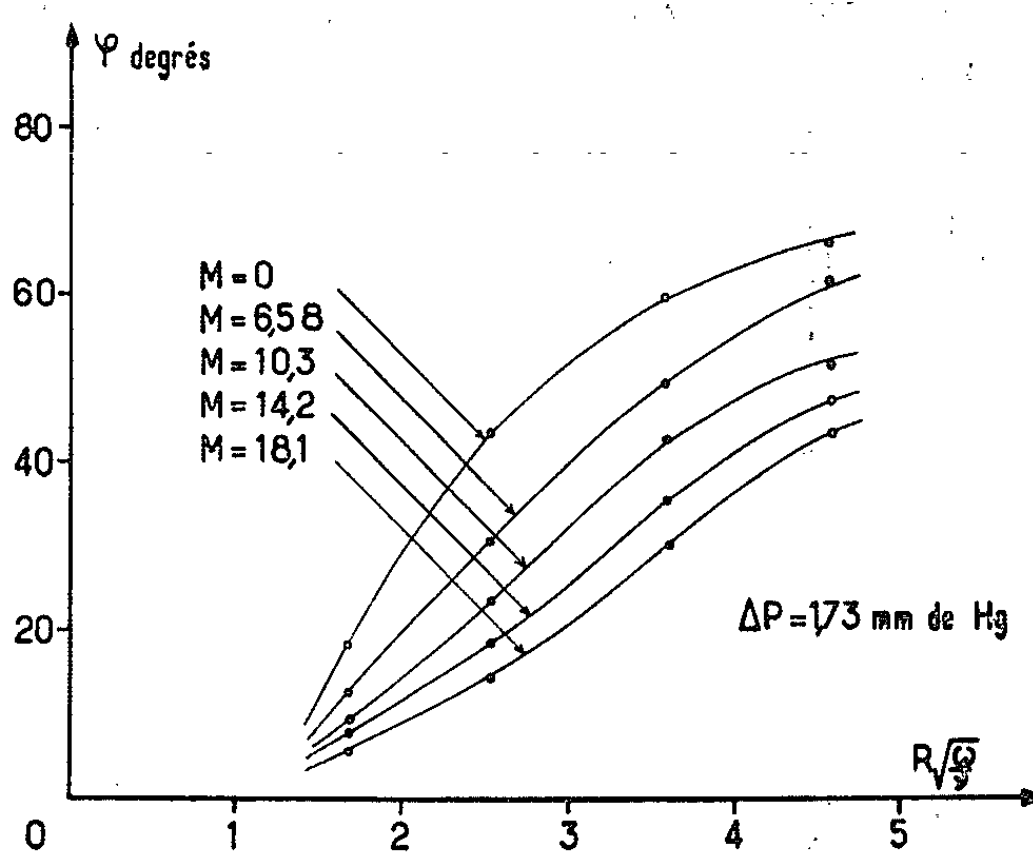


Fig. 2.

à-dire pour plusieurs valeurs du nombre de Hartmann $M = H.R(\sigma/\eta)^{1/2}$ dans lequel σ et η désignent la conductivité électrique et la viscosité dynamique du mercure.

Comme dans le cas du tube de section rectangulaire, on peut constater que l'effet du champ magnétique consiste principalement à réduire l'amplitude V et à synchroniser les oscillations de la vitesse moyenne avec celles

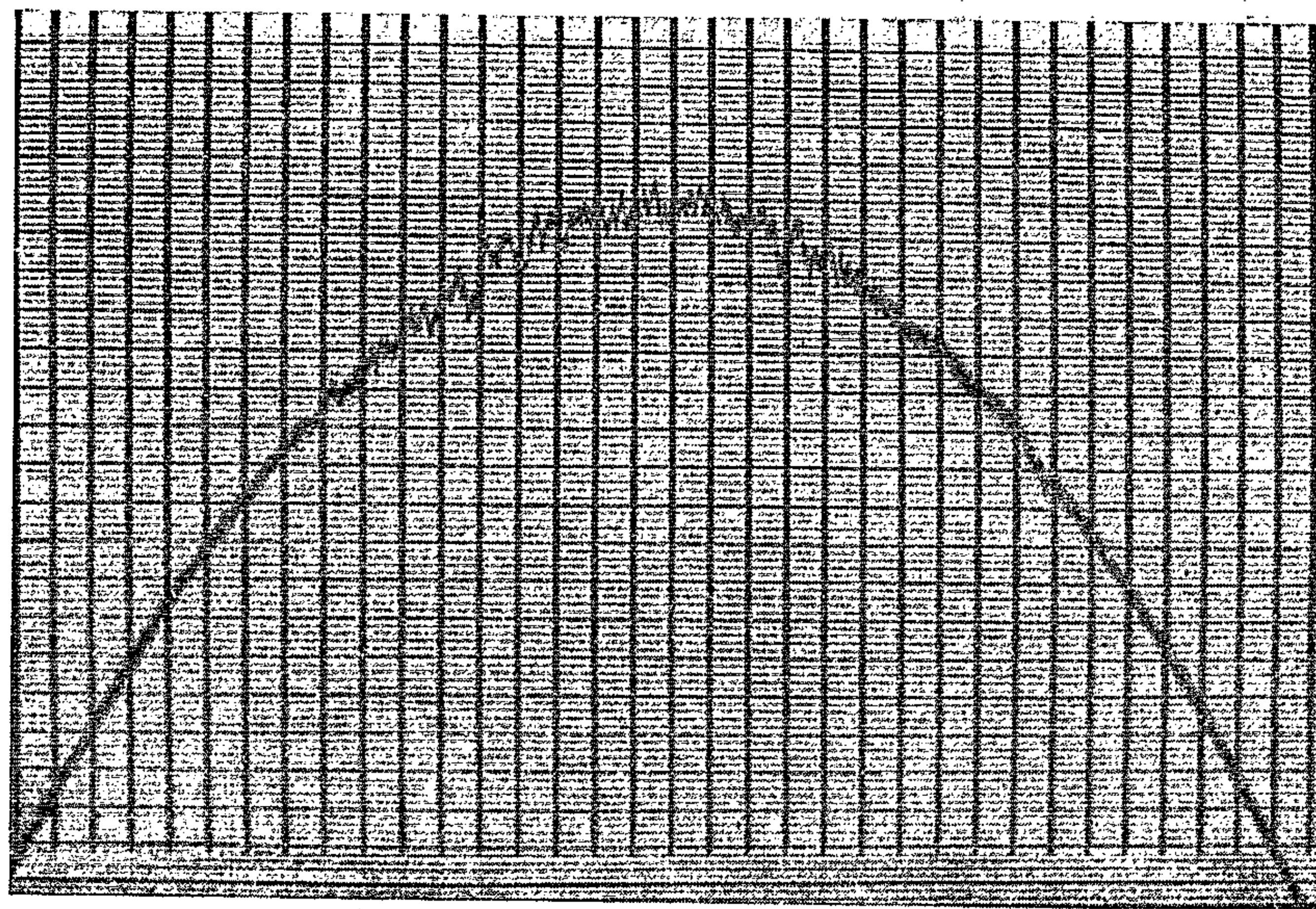


Fig. 3.

de la pression. L'examen des courbes qui correspondent à un champ magnétique nul (M = o) montre en outre que les valeurs de V et de φ sont en bon accord avec celles qu'on peut déduire des travaux théoriques de Sexl ([3]), qui a étudié la répartition, dans la section du tube, de la vitesse du liquide, en l'absence de champ magnétique.

Par ailleurs, comme il apparaît sur les figures 1 et 2, la limite inférieure des nombres $R\sqrt{\omega/\nu}$ utilisés est approximativement égale à l'unité, car si l'on opère pour des fréquences trop faibles, l'expérience montre que la variation dans le temps de la vitesse moyenne n'est plus sinusoïdale. La figure 3 représente un enregistrement obtenu dans ces conditions. Elle permet de voir que le tracé de la sinusoïde est particulièrement déformé au voisinage de la valeur maximale de la vitesse moyenne. Il semble que l'écoulement instable qui correspond à ce phénomène soit à rapprocher du régime de Couette caractérisé par l'établissement de battements entre deux types d'écoulements, l'un laminaire, l'autre turbulent.

(*) Séance du 11 janvier 1965.
([2]) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1399.
([3]) TH. SEXL, *Z. S. F. Phys.*, 61, 1930, p. 349.

(*Laboratoire de Physique,
Centre d'Enseignement Supérieur Scientifique d'Avignon,
Vaucluse.*)

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur les théories minkowskiennes de la gravitation.* Note (*) de M. **Alfons Capella**, présentée par M. André Lichnerowicz.

On compare la théorie minkowskienne linéaire de la gravitation proposée dans [(1), (2), (3)] avec celle introduite par l'auteur [(4), (5)]. On propose une théorie, modification des deux précédentes, qui nous semble résoudre les difficultés principales de celles-ci, tout en conduisant pour les « trois effets » à des résultats compatibles avec l'observation.

1. La gravitation est décrite par un potentiel h, tenseur symétrique du deuxième ordre, satisfaisant aux équations (6)

$$\partial^\rho \partial_\rho (h_{\alpha\beta} + a\, \eta_{\alpha\beta} h) = \chi\, T_{\alpha\beta}. \tag{1}$$

Dans ces équations, χ est une constante de couplage liée à la constante de gravitation (qui sera déterminée par la condition que les équations du mouvement de la théorie se réduisent, en première approximation, à la loi de Newton) et a est une constante sans dimensions. La théorie que nous allons introduire ne contient pas d'autre paramètre arbitraire.

Dans les théories introduites dans (1) et (4), les équations du champ sont de la forme (1), mais, afin de rendre compte des résultats de l'observation on doit introduire un nouveau paramètre ajustable dans les équations du mouvement [paramètres λ (1), (2) et k (4), respectivement]. D'autre part, la théorie de (4) présente les deux difficultés majeures suivantes : *a.* On n'a pas la loi de conservation de la masse; *b.* Il n'existe pas de lagrangien $\mathcal{L}(s) = \mathcal{L}^{(p)}(s) + \mathcal{L}^{(i)}(s)$ (7) [*voir* form. (5)], tel que les équations du mouvement de la théorie coïncident avec les équations d'Euler déduites de ce lagrangien. En ce qui concerne la théorie de (1), la situation est la suivante : *a.* On a une loi de conservation portant sur une masse modifiée par le champ; *b.* Il existe un lagrangien $\mathcal{L}(s)$ conduisant aux équations du mouvement de la théorie. Cependant ce lagrangien n'est pas homogène de degré 1 et, par conséquent, les équations d'Euler dépendent du paramètre s. On doit d'ailleurs prendre deux paramètres différents, selon que la matière est décrite par un schéma corpusculaire ou par un schéma continu (3).

Les considérations précédentes conduisent tout naturellement à se demander si l'on peut ou non rendre compte des résultats observés, en postulant comme équations du mouvement de la théorie les équations d'Euler déduites d'un lagrangien $\mathcal{L}(s)$ homogène de degré 1. La réponse est affirmative. Considérons, en effet, le lagrangien suivant, pour un système de n particules de masses m_N ($N = 1, \ldots, n$), en interaction avec le champ de gravitation (8)

$$L^{(p)}(x) + L^{(i)}(x) = \sum_N m_N \int ds_N\, \delta(x - z_N) \Big[-(\eta_{\alpha\beta} \dot z_N^\alpha \dot z_N^\beta)^{\frac{1}{2}} + \chi\, h_{\alpha\beta}(x)\, \dot z_N^\alpha \dot z_N^\beta (\eta_{\rho\sigma} \dot z_N^\rho \dot z_N^\sigma)^{-\frac{1}{2}} \Big]. \tag{2}$$

On doit ajouter à (2) le lagrangien du champ libre

(3) $$2\,L^{(c)}(x) = \partial_\alpha h_{\beta\gamma}\partial^\alpha h^{\beta\gamma} + a\,\partial_\alpha h\,\partial^\alpha h.$$

Les équations du champ, qui résultent de $L^{(i)}(x)$ et (3), sont les équations (1), avec

(4) $$T^{(p)\alpha\beta}(x) = \sum_N m_N \int ds_N\,\delta(x - z_N)\,\dot{z}^\alpha_N \dot{z}^\beta_N.$$

Les équations du mouvement d'une particule sont obtenues à partir du principe d'action

$$\delta W = 0, \qquad W = W^{(p)} + W^{(i)} = \int d^4x\,(L^{(p)}(x) + L^{(i)}(x)) = \int ds\,\mathcal{L}(s),$$

où l'on a, en vertu de (2),

(5) $$\mathcal{L}(s) = -m(\eta_{\alpha\beta}\dot{z}^\alpha\dot{z}^\beta)^{\frac{1}{2}} + \chi\,h_{\alpha\beta}(z)\,\dot{z}^\alpha\dot{z}^\beta(\eta_{\rho\sigma}\dot{z}^\rho\dot{z}^\sigma)^{-\frac{1}{2}}.$$

Les équations d'Euler déduites de (5) sont

(6) $$\frac{d}{ds}(\dot{z}_\lambda - 2\chi h_{\alpha\lambda}\dot{z}^\alpha + \chi h_{\alpha\beta}\dot{z}^\alpha\dot{z}^\beta\dot{z}_\lambda) = -\chi\dot{z}^\alpha\dot{z}^\beta\,\partial_\lambda h_{\alpha\beta}.$$

On sait que les équations du mouvement (6) sont, en vertu de (1), équivalentes à une loi de conservation portant sur le tenseur impulsion-énergie du système. L'application à notre cas de principes généraux [9] montre que cette loi de conservation a ici la forme suivante :

(7) $$\partial^\alpha T_{\alpha\beta} \equiv \partial^\alpha(T^{(c)}_{\alpha\beta} + T^{(p)}_{\alpha\beta} + T^{(i)}_{\alpha\beta}) = 0,$$

où $T^{(c)}$ est le tenseur impulsion-énergie symétrique déduit de (3) [10], $T^{(p)}$ est donné par (4) (où un seul terme figure dans la somme) et

$$T^{(i)}_{\alpha\beta}(x) = m\int ds\,\delta(x - z)\,[\dot{z}^\rho\dot{z}^\sigma h_{\rho\sigma}(x)\,\dot{z}_\alpha\dot{z}_\beta - \dot{z}^\rho\dot{z}_{(\alpha}h_{\beta)\rho}(x)].$$

On a utilisé un schéma corpusculaire, mais, du fait que le lagrangien est homogène de degré 1, on peut utiliser un schéma continu [avec $T^{(p)}_{\alpha\beta} = \mu\,u_\alpha u_\beta$, à la place de (4)] et les équations du mouvement qu'on obtient coïncident avec (6). D'autre part, on a, à la place de (7),

(7') $$\partial^\alpha(T^{(c)}_{\alpha\beta} + \mu\,u_\alpha u_\beta + \mu\,u^\rho u^\sigma h_{\rho\sigma}u_\alpha u_\beta - \mu\,u^\rho u_{(\alpha}h_{\beta)\rho}) = 0 \qquad \left(u^\alpha = \frac{dx^\alpha}{ds}\right).$$

De (7') on déduit, en vertu de (1), la loi de conservation usuelle de la masse d'une part, d'autre part, les équations du mouvement (6). Les difficultés *a*, *b* et *b'* ne se présentent donc pas ici.

2. Considérons le champ de gravitation créé par un corps de masse M à symétrie sphérique. Dans le système de coordonnées lié au corps, le tenseur *h*, solution de (1), a les composantes suivantes :

(8) $$h_{00} = \frac{\chi}{4\pi}\,\frac{1+3a}{1+4a}\,\frac{M}{r} \equiv \frac{b}{\chi}\,G\,\frac{M}{r}, \qquad h_{ii} = \frac{\chi}{4\pi}\,\frac{a}{1+4a}\,\frac{M}{r} \equiv \frac{b'}{\chi}\,G\,\frac{M}{r},$$

où G est la constante de gravitation de la théorie de Newton. Les composantes $h_{\alpha\beta}(\alpha \neq \beta)$ sont toutes nulles. Par substitution de (8) dans (6) il résulte que les équations du mouvement se réduisent, en première approximation, à la loi de Newton et qu'elles conduisent à la même formule que la relativité générale pour l'avance du périhélie des planètes, à condition de poser

$$b = 1, \tag{9}$$

$$3 + 4b' = 6. \tag{10}$$

D'autre part, des calculs analogues à ceux de Moshinsky dans le cadre de la théorie de Birkhof [11], permettent d'obtenir respectivement, pour le décalage vers le rouge des lignes spectrales et la déviation des rayons lumineux, les formules

$$E'_n = E_n\left(1 + b\frac{GM}{r}\right), \qquad \alpha = 2(b + b')\frac{GM}{R}.$$

Ces formules sont identiques à celles de la relativité générale, si l'on pose respectivement

$$b = 1, \tag{11}$$

$$b + b' = 2. \tag{12}$$

On peut satisfaire les conditions (9), (10) et (11) en posant $b = 1$, $b' = 3/4$, ce qui entraîne $\chi^2 = 7\pi G$, $a = -3/5$. La condition (12), elle, n'est pas vérifiée exactement et l'on obtient pour la déviation des rayons lumineux une valeur inférieure de 12 % à celle prévue par la relativité générale. Les erreurs sur les mesures réalisées allant de 10 à 20 % [12], la valeur obtenue est compatible avec l'observation.

3. Considérons un système de n particules en interaction et supposons que leurs vitesses sont suffisamment faibles pour qu'on puisse utiliser la solution statique (8) (généralisée au cas de n particules). L'énergie totale du champ libre s'écrit, après calcul,

$$P_0^{(c)} = \int T_{00}^{(c)} d^3x = \frac{G}{2}\sum_{M,N}\frac{m_M m_N}{r_{MN}} \qquad (M, N = 1, \ldots, n). \tag{13}$$

Pour l'énergie totale du système, il vient, en négligeant les corrections relativistes,

$$P_0 = \int T_{00}\, d^3x = \sum_N m_N\left(1 + \frac{V_N^2}{2}\right) - P_0^{(c)},$$

qui est l'expression usuelle dans le cas d'une force attractive. D'après (13), l'énergie totale du champ libre est positive dans le cas statique. Plus généralement, lorsque les conditions supplémentaires

$$\partial^\alpha h'_{\alpha\beta} \equiv \partial^\alpha(h_{\alpha\beta} + a\eta_{\alpha\beta}h) = 0.$$

sont satisfaites, on peut montrer, à l'aide de la transformée de Fourier des $h'_{\alpha\beta}$, que l'énergie totale du champ libre admet l'expression suivante [13] :

$$\begin{aligned} P_0^{(c)} &= 2\sum_{AB=1}^{2}\int_{C+} d\Omega(\vec{l})\, l_0\left[c(AB,\vec{l})\, c^*(AB,\vec{l}) + a' c(AA,\vec{l})\, c^*(BB,\vec{l})\right] \\ &= \int_{C+} d\Omega(\vec{l})\, l_0\Big[4c(12,\vec{l})\, c^*(12,\vec{l}) \\ &\qquad + \left(c(11,\vec{l}) - c(22,\vec{l})\right)\left(c(11,\vec{l}) - c(22,\vec{l})\right)^* \\ &\qquad + (1+2a')\left(c(11,\vec{l}) + c(22,\vec{l})\right)\left(c(11,\vec{l}) + c(22,\vec{l})\right)^*\Big]. \end{aligned}$$

Dans cette expression, l'étoile désigne le complexe conjugué et l'on a posé $a' = -a/1 + 4a$. $P_0^{(c)}$ est donc définie positive à condition d'avoir $1 + 2a' \geq 0$ [14]. Il en est bien ainsi dans la théorie introduite ($a = -3/5$).

(*) Séance du 11 janvier 1965.

(1) M.-A. TONNELAT, *Colloque International de Florence*, 1964.

(2) S. MAVRIDÈS, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 4139.

(3) S. LEDERER, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 4135.

(4) A. CAPELLA, *Cahiers de Physique*, 16, nº 144, 1962 et 17, nº 158, 1964.

(5) A. CAPELLA, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 87. [Cette Note comporte une erreur; se reporter à la dernière référence de (4).]

(6) La signature est (+, —, —, —). On prend des unités telles que $c = 1$.

(7) Les indices (*p*), (*c*) et (*i*) indiquent que les grandeurs auxquelles ils se rapportent correspondent aux particules libres, au champ libre et à l'interaction, respectivement.

(8) $z_N^\alpha(s_N)$ est la trajectoire de la particule N et $\dot{z}_N^\alpha = dz_N^\alpha/ds_N$.

(9) A. TRAUTMAN, *Bull. Acad. Polon. Sc.*, 7, 1957, p. 721.

(10) Pour la définition du tenseur symétrique, *voir* (5) form. (1.4), (1.5) et (1.6). Ce tenseur a été introduit par F. J. BELINFANTE, *Physica*, 6, 1939, p. 887 et L. ROSENFELD, *Mem. Acad. Roy. Belg.*, 1940.

(11) M. MOSHINSKY, *Phys. Rev.*, 80, 1950, p. 514.

(12) R. J. TRUMPLER, *Jubilee of Relativity Theory* (*Helv. Phys. Acta*, Suppl. 4).

(13) Les notations sont celles de A. CAPELLA, *Cahiers de Physique*, 18, nº 162, 1964.

(14) Le fait que l'énergie totale d'un champ de spin 2 puisse être définie positive sans que la trace du potentiel h soit nulle ne semble pas être suffisamment connu [*voir* W. E. THIRING, *Annals Physics*, 16, 1961, p. 97, note (14)].

(2, *allée de Châlon, Viry-Chatillon, Seine-et-Oise.*)

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *L'effet inertial de spin du photon déduit des formules de Kottler : diffraction par un bord rectiligne d'une onde plane à polarisation circulaire.* Note (*) de M. **Olivier Costa de Beauregard**, présentée par M. Louis de Broglie.

On considère une onde incidente plane à polarisation circulaire (gauche ou droite), les plans d'onde étant $x = \text{Cte}$; elle est diffractée par un bord rectiligne parallèle à l'axe z limitant un demi-plan $x = 0$. On a ainsi affaire à un problème plan dans les plans $z = \text{Cte}$, qui relève de notre précédente théorie générale de l'effet inertial de spin du photon [1]. Nous avions montré que *sous la condition d'adopter les solutions complexes des équations de Maxwell* la composante $S_z(x, y)$ du vecteur de Poyinting n'est pas nulle (bien que la composante k_z de l'impulsion des photons soit identiquement nulle) et qu'on a la relation

$$\pm 2\nu\, S_z = \partial_x S_y - \partial_y S_x \tag{1}$$

ou, sous forme intégrale,

$$\pm 2\nu \iint S_z\, dx\, dy = \oint (S_x\, dx + S_y\, dy); \tag{2}$$

on a pris des unités telles que $c = 1$ et $h/2\pi = 1$; ν désigne la fréquence de l'onde monochromatique; le double signe se réfère à celui de l'hélicité de l'onde plane incidente.

Nous voulons montrer ici que la non-nullité de $S_z(x, y)$ se déduit directement des formules de la diffraction de Kottler, dans les conditions indiquées au début.

$\boldsymbol{\mathcal{E}}(P)$ et $\boldsymbol{\mathcal{H}}(P)$ désignant les champs électrique et magnétique de l'onde diffractée, $\mathbf{E}(M)$ et $\mathbf{H}(M)$ ceux de l'onde plane incidente dans le demi-plan non occulté $x = 0$, $\mathbf{u}$ le vecteur directeur de l'axe x, et U la fonction

$$U(r) = r^{-1} e^{-i\nu r}, \qquad r = |P - M|, \tag{3}$$

les formules de Kottler [2] s'écrivent, dans notre cas,

$$\begin{cases} 4\pi \boldsymbol{\mathcal{E}} = \displaystyle\int \left(-\frac{i}{\nu} \mathbf{grad}\, U . H_z + \mathbf{u} U E_y \right) dz + \iint (i\nu U \mathbf{E} - \mathbf{E}\, \partial_x U)\, dy\, dz, \\ 4\pi \boldsymbol{\mathcal{H}} = \displaystyle\int \left(\frac{i}{\nu} \mathbf{grad}\, U . E_z + \mathbf{u}\, U H_y \right) dz + \iint (i\nu U \mathbf{H} - \mathbf{H}\, \partial_x U)\, dy\, dz. \end{cases} \tag{4}$$

Dans le cas des champs complexes la composante S_z du vecteur de Poyinting a pour expression

$$S_z = \mathcal{E}_x^* \mathcal{H}_y - \mathcal{E}_y^* \mathcal{H}_x + \text{conj.}; \tag{5}$$

on lit sur les (4) qu'elle serait identiquement nulle en l'absence des intégrales simples (cas des formules de Kirchhoff), mais que l'introduction

des intégrales simples par Kottler a précisément la conséquence que $S_z(x, y)$ ne sera pas nul dans l'onde diffractée.

La condition pour que l'onde incidente soit polarisée circulaire (gauche ou droite) est

(6) $$E_z = \mp i E_y = - H_y = \mp i H_z = i F;$$

portant ces expressions dans les (4), on obtient

(7) $$\left\{\begin{aligned} &\frac{4\pi}{F}\mathcal{E}_y^* = \pm \frac{i}{\nu}\int \partial_y U^* dz \pm \iint (i\nu U^* + \partial_x U^*)\, dy\, dz,\\ &\frac{4\pi}{F}\mathcal{H}_y = \frac{1}{\nu}\int \partial_y U\, dz + \iint (\nu U + i\partial_x U^*)\, dy\, dz,\\ &\frac{4\pi}{F}\mathcal{E}_z^* = \mp \int \left(\frac{i}{\nu}\partial_z U^* + U^*\right) dz \simeq \mp \int U^* dz = \mp V^*,\\ &\frac{4\pi}{F}\mathcal{H}_z = -\int \left(\frac{1}{\nu}\partial_z U + iU\right) dz \simeq -i\int U\, dz = -iV; \end{aligned}\right.$$

on a remplacé une intégrale par sa valeur moyenne nulle au sens des intégrales de Fourier, et noté V une autre intégrale. Portant ces valeurs dans (5), on obtient

(8) $$\begin{aligned} 16\pi^2 F^{-2} S_z(x, y) = &\pm 2\nu^{-1}\partial_y (V_0^* V_0)\\ &\pm 2\nu\left(V_0^* \int V_y\, dy + V_0 \int V_y^*\, dy\right)\\ &\pm 2i\left(V_0^* \int \partial_x V_y\, dy - V_0 \int \partial_x V_y^*\, dy\right); \end{aligned}$$

on a noté V_y la valeur de la précédente intégrale V prise le long de l'axe $x = 0$, $y = y$.

Le calcul numérique de $S_z(x, y)$ est difficile, et implique pratiquement le recours aux machines. Par contre, la valeur de l'intégrale $\iint S_z\, dx\, dy$ est donnée par la formule (2). Si l'on prend, dans un plan $z = \text{Cte}$, un contour d'intégration rectangulaire d'équations $y = -\eta$, $y = +\infty$, $x = +\varepsilon$, $x = a$ avec a arbitraire, la contribution du côté $y = +\infty$ est nulle, celles des côtés $x = +\varepsilon$ et $x = a$ faibles et de signes contraires; la seule contribution significative est donc celle du côté $y = -\varepsilon$, prise à l'intérieur du faisceau de l'optique géométrique avec la valeur de S_x dans le faisceau incident; introduisant la longueur d'onde L de l'onde incidente, la formule (2) se récrit

(9) $$2\iint S_z\, dx\, dy = \pm L a S_x;$$

elle donne le flux de puissance défléchie transversalement dans la région de diffraction par unité de longueur le long de la direction de propagation.

Bien entendu, si, au lieu de la diffraction par un bord d'écran, on considérait la diffraction par une fente à deux bords rectilignes parallèles, on trouverait des déflexions de sens opposés aux deux bords; ou bien,

si l'on considérait la diffraction par un contour plan fermé, on trouverait une forme hélicoïdale des lignes de courant de Poyinting dans la région de diffraction ([3]). En ce sens, l'effet inertial de spin du photon est intégralement nul, comme il se doit.

On sait [([4]), ([5])] qu'il y a les plus fortes raisons théoriques de penser que les vraies fonctions d'onde du photon sont les fonctions complexes et non les fonctions réelles; de plus, il est vraisemblable que le phénomène du globule électronique tourbillonnant de Darwin ([6]) a son analogue en théorie du photon. Il nous semble donc *a priori* vraisemblable que l'expérience ici implicitement proposée devrait donner un résultat positif, établissant ainsi solidairement : 1° le caractère complexe des « vraies » fonctions d'onde du photon; 2° l'existence de l'effet inertial de spin du photon.

(*) Séance du 25 janvier 1965.

([1]) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5167; *Cahiers de Physique* (sous presse).

([2]) *Voir* L. de Broglie, *Propagations guidées des ondes électromagnétiques*, Gauthier-Villars, Paris, 1941, form. (31) et (32), p. 99.

([3]) Ce fait est à rapprocher des « Questions relatives au spin du photon » discutées par L. de Broglie (*Mécanique ondulatoire du photon et théorie quantique des champs*, Gauthier-Villars, Paris, 1949, chap. VI, p. 65 et sq.).

([4]) P. A. M. Dirac, *The principles of Quantum Mechanics*, Clarendon Press, Oxford, 3e éd., 1949, chap. I, p. 4 et sq.

([5]) L. de Broglie, *La mécanique ondulatoire du photon* (t. 1, Hermann, Paris, 1940, p. 25-27).

([6]) *Voir* L. de Broglie, *L'électron magnétique* (*Théorie de Dirac*), Hermann, Paris, 1934, chap. 13, p. 167-180.

(*Institut Henri Poincaré, Paris.*)

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Sur l'adjonction d'un potentiel de corrélation statistique aux équations de Hartree-Fock.* Note (*) de M. **Alain Sureau**, présentée par M. Francis Perrin.

L'énergie de corrélation obtenue pour l'atome d'hélium et les ions isoélectroniques au moyen des potentiels de corrélation statistiques proposés par Gombas et Erma, est trop importante et présente un comportement asymptotique incorrect en fonction de la charge nucléaire Z.

Au lieu de chercher à résoudre l'équation de Schrödinger pour les électrons d'un atome (ou d'un ion) par des méthodes d'approximation de plus en plus poussées, il est tentant de conserver le modèle à particules indépendantes des théories de champ self-consistant en le complétant par une évaluation de l'énergie d'interaction électronique résiduelle, dite énergie de corrélation. Dans les gaz d'électrons, l'énergie de corrélation dérive d'un potentiel monoélectronique V_K (1), mais doit être représentée par des expressions différentes selon la densité en particules du système [(2), (3)]; cependant, celles-ci peuvent être condensées en une formule unique, valable quelle que soit la densité [(4), (5)]. Certains auteurs ont essayé d'adjoindre au potentiel effectif de Hartree-Fock un potentiel de corrélation statistique V_K, dont la forme est supposée la même pour l'atome que pour un gaz d'électrons [(6), (7), (8)]; le procédé s'apparente à la méthode du potentiel d'échange moyen utilisée pour faire disparaître les termes d'échange des équations de Hartree-Fock (9). Dans ces travaux, le potentiel V_K était écrit sous la forme primitivement donnée par Wigner (1) et considéré simplement comme un terme de perturbation. Avant d'appliquer une telle méthode à des atomes complexes, il nous a semblé utile d'en étudier les possibilités sur l'exemple de l'hélium et de ses ions isoélectroniques, en introduisant directement dans les équations de champ self-consistant le potentiel V_K qui correspond aux formules proposées récemment pour l'énergie de corrélation.

Selon Gombas (4), l'énergie de corrélation par électron peut se représenter par la formule

$$W_m = -\frac{\alpha_1}{\alpha_2 + n^{\frac{1}{3}}} n^{\frac{1}{3}} - \beta_1 \operatorname{Ln}\left(1 + \beta_2 n^{\frac{1}{3}}\right),$$

où α_1, α_2, β_1, β_2 sont des constantes numériques et n le nombre d'électrons par unité de volume. La formule proposée par Erma (5) est analogue :

$$W_m = -\alpha_c\left[\frac{\sigma}{\tau + n^{\frac{1}{3}}} n^{\frac{1}{3}} + \operatorname{Ln}\left(1 + n^{\frac{1}{3}}\right)\right],$$

α_c, σ et τ étant des constantes. La densité d'énergie de corrélation W_K et

le potentiel de corrélation V_K qui en dérive, sont donnés par

$$W_K = n W_m,$$

$$V_K = -\frac{1}{e}\frac{\partial W_K}{\partial n} = -W_m - \frac{n\,\partial W_m}{\partial n} \qquad (e = 1 \text{ en unités atomiques}).$$

Si l'on ajoute ce potentiel V_K au potentiel effectif de Hartree-Fock, l'équation différentielle donnant la fonction radiale P_{1s} d'un atome dans la configuration $(1s)^2$ s'écrit :

$$\left[\frac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{N}{r} - \frac{1}{r}Y_0(1s, 1s; r) + V_K - \frac{\varepsilon_{1s,1s}}{2}\right]P(1s; r) = 0.$$

L'énergie totale du système devient $E = E_I + E_K$, où E_I est l'énergie donnée par le modèle à particules indépendantes

$$E_I = 2I(1s) + F_0(1s, 1s)$$

et E_K l'énergie de corrélation

$$E_K = \int n W_m \, d\tau.$$

Dans le cas présent :

$$n = 2 \times \frac{P^2(1s; r)}{4\pi r^2},$$

$$E_K = 2\int_0^\infty P^2(1s; r)\, W_m \, dr.$$

Pour résoudre numériquement l'équation différentielle de la fonction P_{1s}, nous avons pris comme variable radiale la coordonnée logarithmique $\rho = \mathrm{Ln}\, Cr$ avec le facteur d'échelle $C = 500$ que nous avons employé dans un travail précédent [10]. Comme approximation de départ pour le processus de calcul itératif, nous avons choisi les fonctions analytiques de Green et coll. [11], dont nous avons extrapolé les paramètres pour les ions N^{5+} et O^{6+}.

Le tableau I contient les valeurs des énergies qu'on obtient ainsi en ajoutant à l'équation de Hartree-Fock de l'hélium les potentiels de corrélation de Gombas ou d'Erma. L'adjonction de ces potentiels ne modifie pas appréciablement la forme de la fonction d'onde P_{1s}, de telle sorte que l'énergie du système sans corrélation $E_I = 2I(1s) + F_0(1s, 1s)$ reste très voisine de l'énergie self-consistante de la méthode primitive. Mais l'énergie de corrélation E_K, aussi bien avec le potentiel de Gombas qu'avec celui d'Erma, est trop importante et l'énergie totale attribuée à l'atome $E = E_I + E_K$ devient inférieure à la valeur expérimentale, comme c'était déjà le cas avec le potentiel de corrélation de Wigner [7]. Il en est de même dans les ions isoélectroniques de l'hélium (tableau II), et comme l'énergie de corrélation E_K ainsi calculée augmente constamment avec la charge nucléaire Z, l'écart avec l'expérience devient de plus en plus grand.

TABLEAU I.

	Hartree-Fock.	Potentiels de Gombas.	Potentiels d'Erma.	Exp.
E_I	—2,864	—2,856	—2,855	-
E_K	-	—0,118	—0,135	-
E (u. a.)	—2,864	—2,974	—2,990	—2,904

TABLEAU II.

	E_I.	E_K.	E.	E_{exp} (12).	λ.
He	— 2,856	—0,118	— 2,974	— 2,904	0,344
Li^+	— 7,233	—0,138	— 7,371	— 7,280	0,280
Be^{2+}	—13,613	—0,153	—13,766	—13,657	0,223
B^{3+}	—21,995	—0,165	—22,160	—22,036	0,177
C^{4+}	—32,379	—0,175	—32,554	—32,417	0,142
N^{5+}	—44,766	—0,183	—44,949	—44,802	0,115
O^{6+}	—59,155	—0,191	—59,346	—59,194	0,095

Dans le cas du potentiel d'échange moyen, il a été proposé d'affecter d'un facteur correctif empirique le potentiel de la théorie statistique, de manière à rapprocher les fonctions d'onde ainsi calculées des solutions des véritables équations de Hartree-Fock [13]. De la même façon, nous avons cherché quel facteur de réduction λ il conviendrait d'appliquer au potentiel de corrélation de Gombas pour retrouver les énergies totales expérimentales des ions isoélectroniques de l'hélium (tableau II). On constate qu'à mesure de l'accroissement de la charge nucléaire Z, la réduction du potentiel de corrélation doit être plus forte, si on veut compenser l'augmentation d'énergie de corrélation prévue par la théorie statistique. Ce résultat met en évidence le caractère artificiel des abaissements d'énergie provoqués par l'introduction du potentiel V_K dans les équations de Hartree-Fock. Il est lié en effet au comportement asymptotique de l'énergie E_K en fonction de Z. Pour calculer E_K aux grandes valeurs de Z, il suffit d'employer des fonctions d'onde hydrogénoïdes, puisque les solutions des équations de Hartree-Fock tendent vers celles d'un atome à un électron de charge Z; on trouve que l'énergie de corrélation donnée par le potentiel de Gombas peut se représenter par une expression de la forme $E_K = (a + bZ^{-1}) \mathrm{Ln}\, Z$ avec $a = 0{,}072$ et $b = 0{,}252$. Alors que l'énergie de corrélation devrait tendre vers une limite, égale à — 0,046 u. a. dans les ions de la série de l'hélium [14], la quantité E_K calculée par la théorie statistique diverge logarithmiquement avec Z.

(*) Séance du 18 janvier 1965.
(1) E. P. WIGNER, *Phys. Rev.*, 46, 1934, p. 1002.
(2) M. GELL-MANN et K. A. BRUECKNER, *Phys. Rev.*, 106, 1957, p. 364.
(3) P. NOZIÈRES et D. PINES, *Phys. Rev.*, 111, 1958, p. 442.
(4) P. GOMBAS, *Acta Phys. Hung.*, 13, 1961, p. 233.
(5) V. A. ERMA, *Phys. Rev.*, 132, 1963, p. 1100.

(6) P. GOMBAS, *Acta Phys. Hung.*, 4, 1954, p. 187.
(7) H. MITLER, *Phys. Rev.*, 99, 1955, p. 1835.
(8) C. W. UFFORD et J. G. THOMAS, *Phys. Rev.*, 133 A, 1964, p. 121.
(9) J. C. SLATER, *Phys. Rev.*, 81, 1951, p. 385.
(10) A. SUREAU et G. BERTHIER, *J. Phys. Rad.*, 24, 1963, p. 672.
(11) L. C. GREEN, M. M. MULDER, M. N. LEWIS et J. W. WOLL, *Phys. Rev.*, 93, 1954, p. 757.
(12) J. C. SLATER, *Quantum Theory of Atomic Structure*, 1960.
(13) C. LENANDER, *Phys. Rev.*, 130, 1963, p. 1033.
(14) A. DALGARNO, *Proc. Phys. Soc.*, 75, 1960, p. 439.

(Laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences de Paris, Orsay, Seine-et-Oise).

PHYSIQUE ATOMIQUE THÉORIQUE. — *Une méthode de calcul des fonctions propres communes des opérateurs angulaires* L^2, S^2, J^2. Note de

Mme **Nadine Bessis-Mazloum** et M. **Georges Bessis**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous proposons une méthode directe et naturelle de détermination des fonctions propres communes, soit des opérateurs L^2, S^2, L_z, S_z (couplage L-S), soit des opérateurs L^2, S^2, J^2, J_z (couplage intermédiaire). Cette méthode n'introduit pas d'opérateurs de projection (2). Nous donnons les expressions générales des éléments de matrice des opérateurs angulaires entre déterminants de base. L'ensemble des fonctions propres communes orthonormales est obtenu par une seule diagonalisation (méthode de Jacobi) du produit des deux matrices $\|L^2\|$, $\|S^2\|$ (couplage L-S) ou des trois matrices $\|L^2\|$, $\|S^2\|$, $\|J^2\|$ (couplage intermédiaire). Cette méthode est particulièrement adaptée au calcul automatique.

Les fonctions d'onde les plus usuelles dans la théorie du modèle à particules indépendantes sont écrites sous la forme d'une combinaison linéaire de déterminants de Slater et doivent rendre compte des propriétés de symétrie de l'état considéré du système : c'est-à-dire être, soit fonctions propres $\psi(L, S, M_L, M_S)$ simultanées de L^2, S^2, L_z, S_z lorsque le choix du couplage L-S est justifié, soit fonctions propres, $\psi(L, S, J, M_J)$ simultanées de L^2, S^2, J^2, J_z (couplage intermédiaire). On sait que pour une configuration donnée $(n_1, l_1)^{p_1} (n_2, l_2)^{p_2} \ldots$ la formation des déterminants fonctions propres soit de L_z et S_z associées aux valeurs propres M_L et M_S données ou de J_z associées à la valeur propre M_J donnée, ne présente pas de difficultés. En effet, ces déterminants bâtis sur N spinorbitales $(n_i, l_i, m_i, \sigma_i)$ doivent être tels que :

$$\text{soit} \quad \sum_{L=1}^{N} m_i = M_L \quad \text{et} \quad \sum_{L=1}^{N} \sigma_i = M_S \quad \left(\sigma = \pm \frac{1}{2}\right), \qquad \text{soit} \quad \sum_{i=1}^{N} (m_i + \sigma_i) = M_J.$$

Ainsi sélectionnés ils constituent la base des fonctions propres cherchées.

Chaque opérateur L^2, S^2 ou J^2 est décomposé sous la forme d'une somme d'opérateurs monoélectroniques et biélectroniques,

$$L^2 = \sum_i l_i^2 + \sum_{i \neq j} \vec{l}_i . \vec{l}_j,$$

$$S^2 = \sum_i s_i^2 + \sum_{i \neq j} \vec{s}_i . \vec{s}_j,$$

$$J^2 = \sum_i \left(l_i^2 + s_i^2 + 2\vec{l}_i . \vec{s}_i\right) + \sum_{i \neq j} \left(\vec{l}_i . \vec{l}_j + \vec{s}_i . \vec{s}_j + 2\vec{l}_i . \vec{s}_j\right) \qquad (i, j = 1, \ldots, N);$$

l_i, s_i désignent respectivement le moment orbital et le spin de l'électron i. Cette décomposition conduit par application des règles de Slater, aux expressions suivantes [(1), (4)] des éléments de matrice entre deux déterminants :

1. Si les deux déterminants Δ_r sont identiques :

$$\langle \Delta_r | L^2 | \Delta_r \rangle = \sum_i l_i(l_i+1) + \sum_{i<j} [2m_i m_j - (\delta(x^+_{ij}, 0) + \delta(x^-_{ij}, 0))(l_i(l_i+1) - m_i m_j)],$$

$$\langle \Delta_r | S^2 | \Delta_r \rangle = \frac{3N}{4} + \sum_{i<j} [2\sigma_i \sigma_j - \delta(x^+_{ij}, 0) - \delta(x^-_{ij}, 0)],$$

$$\langle \Delta_r | J^2 | \Delta_r \rangle = \langle \Delta_r | L^2 | \Delta_r \rangle + \langle \Delta_r | S^2 | \Delta_r \rangle + \sum_i 2m_i\sigma_i + \sum_{i<j} 2(m_i\sigma_j + m_j\sigma_i).$$

2. Si les déterminants ne diffèrent que par une spinorbitale $(n_1, l_1, m_1, \sigma_1)$ dans Δ_r et $(n_2, l_2, m_2, \sigma_2)$ dans Δ_s :

$$\langle \Delta_r | L^2 | \Delta_s \rangle = 0,$$
$$\langle \Delta_r | S^2 | \Delta_s \rangle = 0,$$
$$\langle \Delta_r | J^2 | \Delta_s \rangle = [l_1(l_1+1) - m_1 m_2]^{\frac{1}{2}} \left[\delta(U_{12}, 0) - \sum_k x^{\pm}_{1k} y^{\pm}_{k2} \right].$$

3. Si les déterminants Δ_r et Δ_s diffèrent par deux spinorbitales, respectivement $(n_1, l_1, m_1, \sigma_1)$, $(n_3, l_3, m_3, \sigma_3)$ dans Δ_r; $(n_2, l_2, m_2, \sigma_2)$, $(n_4, l_4, m_4, \sigma_4)$ dans Δ_s :

$$\begin{aligned}\langle \Delta_r | L^2 | \Delta_s \rangle = {} & [(l_1(l_1+1) - m_1 m_2)(l_3(l_3+1) - m_3 m_4)]^{\frac{1}{2}} \delta(x^{\pm}_{12}, 0)\delta(x^{\pm}_{34}, 0), \\ & - [(l_1(l_1+1) - m_1 m_4)(l_3(l_3+1) - m_2 m_3)]^{\frac{1}{2}} \delta(x^{\pm}_{14}, 0)\delta(x^{\pm}_{32}, 0)\end{aligned}$$

$$\langle \Delta_r | S^2 | \Delta_s \rangle = \delta(y^{\pm}_{12}, 0)\delta(y^{\pm}_{34}, 0) - \delta(y^{\pm}_{14}, 0)\delta(y^{\pm}_{32}),$$

$$\begin{aligned}\langle \Delta_r | J^2 | \Delta_s \rangle = {} & \langle \Delta_r | L^2 | \Delta_s \rangle + \langle \Delta_r | S^2 | \Delta_s \rangle + [(l_1(l_1+1) - m_1 m_2)]^{\frac{1}{2}} \delta(x^{\pm}_{12}, 0)\delta(y^{\pm}_{34}, 0) \\ & - [(l_1(l_1+1) - m_1 m_4)]^{\frac{1}{2}} \delta(x^{\pm}_{14}, 0)\delta(y^{\pm}_{32}, 0) \\ & + [(l_3(l_3+1) - m_3 m_4)]^{\frac{1}{2}} \delta(x^{\pm}_{34}, 0)\delta(y^{\pm}_{12}, 0) \\ & - [(l_3(l_3+1) - m_2 m_3)]^{\frac{1}{2}} \delta(x^{\pm}_{32}, 0)\delta(y^{\pm}_{14}, 0),\end{aligned}$$

$$\delta(v, 0) \begin{cases} = 1 & \text{si } v = 0, \\ = 0 & \text{si } v \neq 0, \end{cases}$$

avec

$$x^{\pm}_{ij} = |n_i - n_j| + |l_i - l_j| + |\sigma_i - \sigma_j| + |m_i - m_j \pm 1|,$$
$$y^{\pm}_{ij} = |n_i - n_j| + |l_i - l_j| + |m_i - m_j| + |\sigma_i - \sigma_j \pm 1|,$$
$$U_{ij} = |n_i - n_j| + |l_i - l_j| + |m_i + \sigma_i - m_j - \sigma_j|,$$

remarquons que $U_{ij} = U_{ji}$ mais que $x^+_{ij} = x^-_{ji}$ et $x^-_{ij} = x^-_{ji}$.

Dans les formules du paragraphe 3, le produit des δ étant noté sous la forme contractée il faut évidemment considérer les contributions de $\delta(x^+, 0)$, $\delta(x^-, 0)$ et $\delta(x^-, 0)\,\delta(x^+, 0)$ [5].

Connaissant les matrices $\|\mathcal{L}\|$, $\|\mathcal{S}\|$, $\|\mathcal{J}\|$ des opérateurs angulaires L^2, S^2, J^2 dans la base des M déterminants de Slater Δ, nous utilisons pour obtenir les fonctions propres $\psi(L, S, M_L, M_S)$ ou $\psi(L, S, J, M_J)$ les propriétés connues des opérateurs hermitiens, qui commutent et, par suite, admettent un système commun de fonctions propres.

Théorème. — *Ces fonctions sont aussi fonctions propres du produit des opérateurs et la valeur propre du produit est le produit des valeurs propres des opérateurs. Réciproquement, les fonctions propres du produit sont fonctions propres de chacun des opérateurs. En effet :*

Si $L^2\psi = \lambda_L\psi$ *et* $S^2\psi = \lambda_S\psi$, *on a*

$$(L^2S^2)\,\psi = (S^2L^2)\,\psi = (\lambda_L\lambda_S)\,\psi,$$

réciproquement :

Si $(L^2S^2)\,\psi = (S^2L^2)\,\psi = \lambda\psi$, *on a*

$$L^2\psi = \lambda_L\psi, \qquad S^2\psi = \lambda_S\psi, \qquad \lambda = \lambda_L\lambda_S.$$

Donc la diagonalisation du produit des deux matrices $\|\mathcal{L}\|$ et $\|\mathcal{S}\|$ donnera le système complet ($k = 1$, M) des fonctions

$$\psi(L_K, S_K, M_L, M_S) = \sum_t C_{tk}\,\Delta_t \qquad (t = 1, M)$$

et les valeurs propres correspondantes $L_K(L_K+1)\,S_K(S_K+1)$. De même, la diagonalisation du produit des trois matrices $\|\mathcal{L}\|$, $\|\mathcal{S}\|$, $\|\mathcal{J}\|$ donnera le système complet ($k = 1$, M) des fonctions

$$\psi(L_K, S_K, J_K, L_J) = \sum_t C_{tk}\,\Delta_t \qquad (t = 1, M)$$

et les valeurs propres correspondantes $L_K(L_K+1)\,S_K(S_K+1)\,J_K(J_K+1)$. Les valeurs propres individuelles de chacun des opérateurs sont ensuite obtenues en fonction des éléments $\mathcal{L}_{ij}$, ou $\mathcal{S}_{ij}$, ou $\mathcal{J}_{ij}$ d'une ligne quelconque de la matrice $\|\mathcal{L}\|$ ou $\|\mathcal{S}\|$ ou $\|\mathcal{J}\|$ en utilisant une ou deux des relations [6]

$$\lambda_L^{(K)} = \frac{\sum_t \mathcal{L}_{it}C_{tk}}{C_{ik}},$$

$$\lambda_S^{(K)} = \frac{\sum_t \mathcal{S}_{it}C_{tk}}{C_{ik}};$$

$$\lambda_J^{(K)} = \frac{\sum_t \mathcal{J}_{it}C_{tk}}{C_{ik}}.$$

Ces relations expriment pour l'une quelconque de ses composantes C_{ik} (la $i^{\text{ième}}$) que ψ_k est fonction propre de chacun des opérateurs. Remarquons que le produit des matrices considérées étant hermitien et réel il s'ensuit que les fonctions propres sont naturellement orthogonales, et directement utilisables. Évidemment, il est nécessaire d'utiliser une méthode de diagonalisation adéquate au calcul des valeurs propres même dégénérées (méthode de Jacobi par exemple, les fonctions sont alors aussi normalisées). Il est possible d'obtenir, si on le désire, la présentation des fonc-

tions ψ sous la forme de projections de déterminants [(3), (7)] bien adaptée au calcul des éléments de matrice d'opérateurs qui commutent avec les opérateurs angulaires.

Cette méthode permet un traitement simple et unifié des deux types de fonctions, couplage L-S et intermédiaire pour n'importe quelle configuration. Elle a été programmée en *Fortran II* pour ordinateurs I. B. M. 704 et I. B. M. 7094.

(1) J. C. SLATER, *Quantum theory of atomic Structure*, Mc Graw Hill Book Co, New York, 1960.

(2) P. O. LÖWDIN, *Phys. Rev.*, 97, 1955, p. 1509; *Adv. Physics*, 5, 1956, p. 1.

(3) R. K. NESBET, *J. math. Phys.*, 2, 1961, p. 701.

(4) A. R. EDMONDS, *Angular Momentum in Quantum Mechanics*, Princeton University Press, New Jersey, 1957.

(5) La notation en x, y, u introduite est préférable au long produit de symboles de Kronecker auquel elle est visiblement équivalente. On associera facilement à chacune des fonctions x_{ij}, y_{ij}, u_{ij} des propriétés simples du couple (ij) de spinorbitales par exemple : $y_{ij} = 0$ si les orbitales sont les mêmes et que leurs spins vérifient $\sigma_j - \sigma_i = +1$.

(6) Pour S demi-entier la déduction de chacune des valeurs propres est possible sans utiliser ces relations (7).

(7) G. BESSIS et N. BESSIS-MAZLOUM (à paraître).

(*C. M. O. A.*, 23, *rue du Maroc, Paris*, 19e.)

ACOUSTIQUE QUANTIQUE. — *Sur les mécanismes de génération d'ondes élastiques ultrasonores dans des liquides soumis à l'irradiation par impulsions laser.* Note (*) de MM. **Marc Bruma**, **Michel Velghe** et **Léo Amar**, présentée par M. René Lucas.

Les auteurs discutent les divers mécanismes déjà proposés et apportent des résultats expérimentaux, concernant les ondes élastiques ultrasonores induites par irradiation laser dans divers liquides initialement transparents puis progressivement colorés ([1]).

On sait que des vibrations acoustiques induites dans divers milieux traversés par, ou ayant subi l'impact d'un faisceau laser, ont été détectées, soit par des transducteurs piézoélectriques classiques (titanate de baryum, quartz, etc.) [([2]) à ([6])], soit par des techniques optiques (ondes de Brillouin) ([7]). Dans le premier cas, on met en évidence la composante ultrasonore, tandis que dans le second, on s'intéresse exclusivement à la composante hypersonore de l'onde élastique induite. Parmi les mécanismes physiques déjà proposés pour interpréter le transfert d'énergie de l'onde électromagnétique cohérente (rayonnement laser) aux vibrations élastiques induites dans divers milieux matériels, on peut citer :

1° l'effet thermique associé à l'échauffement brusque;

2° l'effet d'électrostriction associé à la constante diélectrique du milieu et au carré du champ électrique incident;

3° la pression de radiation associée au caractère impulsionnel de l'irradiation laser (« onde de choc »);

4° divers mécanismes quantiques partant des conceptions granulaires aussi bien du rayonnement laser (photon) que des ondes élastiques (phonon), caractérisés par la relation globale :

$$\boxed{\text{Photon 1} \rightarrow \text{Phonon} + \text{Photon 2}} \qquad (1)$$

proposée par A. Kastler ([8]).

Le dispositif expérimental (*fig.* 1) comporte essentiellement :

— un laser à rubis fonctionnant en relaxé ([9]) : durée totale d'impulsions, 1 ms; énergie, 2 J; *constantes pendant toute l'expérimentation;*

— un transducteur piézoélectrique tubulaire en titanate de baryum agencé de manière telle à former les parois latérales du récipient contenant l'échantillon, le fond du récipient étant constitué par une lame transparente en verre, permettant au faisceau laser de traverser la colonne liquide;

— un calorimètre à fil de cuivre disposé à la sortie du faisceau laser, et mesurant, par la variation de sa résistance l'énergie du faisceau, après passage à travers l'échantillon;

— un oscillographe cathodique affichant la réponse instantanée du transducteur piézoélectrique à la composante radiale des ondes élastiques générées au sein du liquide par la traversée du faisceau laser.

On enregistre la réponse oscillographique du transducteur en corrélation avec l'énergie du faisceau émergeant pour un liquide transparent, puis progressivement coloré jusqu'à ce que l'énergie du faisceau émergeant ne représente plus qu'environ 10 % de celle mesurée pour le même liquide non coloré (transparent).

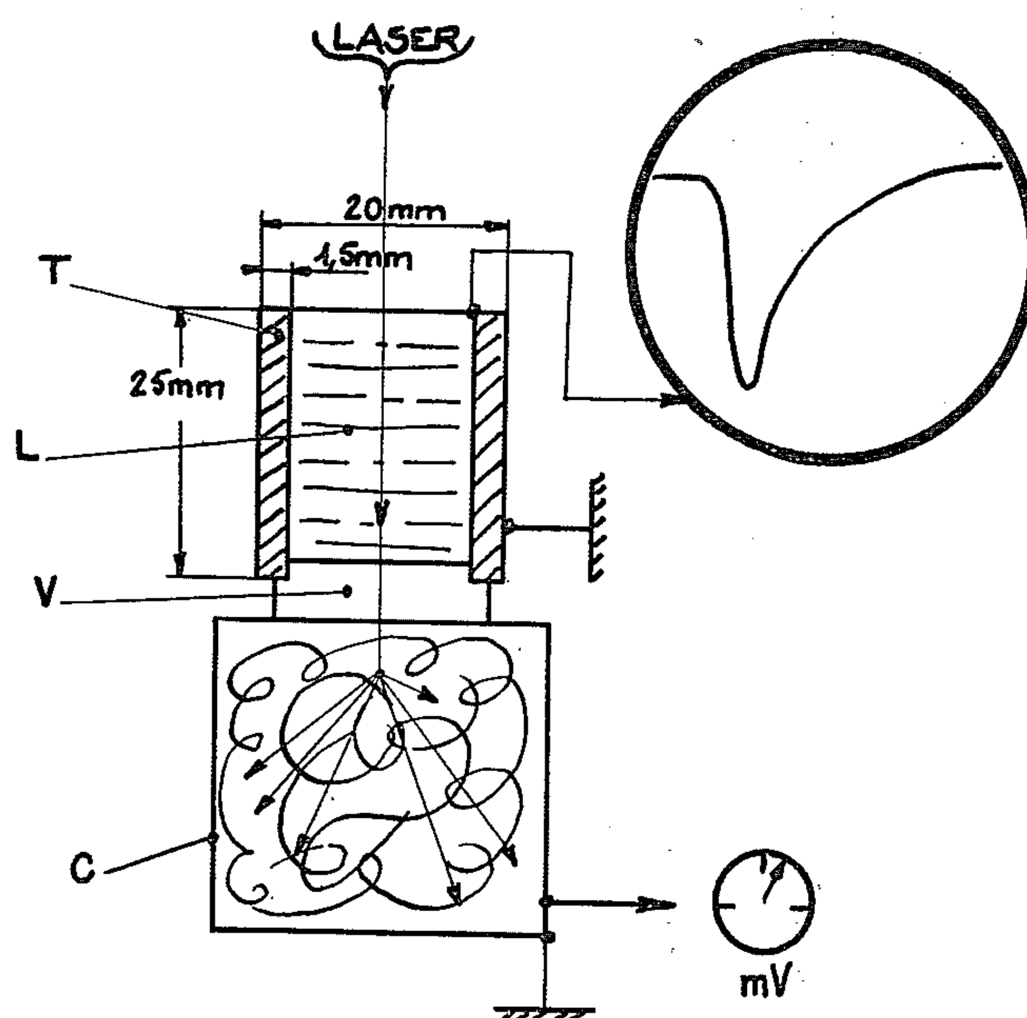


Fig. 1.
T, transducteur piézoélectrique tubulaire (titanate de baryum); L, échantillon liquide; V, plaque transparente en verre; C, calorimètre à fil de cuivre.

La coloration progressive des liquides a été réalisée dans tous les cas en leur ajoutant de 1 à 6 gouttes d'une solution aqueuse concentrée de vert de malachite. Les liquides utilisés sont de l'eau, de la glycérine et aussi un liquide biologique parfaitement transparent : le vitré de l'œil humain. Dans ce dernier cas, l'intérêt réside dans l'application clinique du laser à la coagulation de la rétine décollée, processus entraînant la traversée du vitré par le faisceau laser. On sait que, dans ce cas, des ondes élastiques ont déjà été mises en évidence [(5), (6)] sans toutefois expliquer le mécanisme physique responsable de leur génération.

Les oscillogrammes de la figure 2 (A, B, C, D) représentatifs de plusieurs séries d'expériences montrent les principaux résultats obtenus. On constate :

a. La traversée d'un liquide transparent par un faisceau laser entraîne l'apparition d'une impulsion unidirectionnelle de tension aux bornes du transducteur piézoélectrique. Cette impulsion ne présente aucune structure fine (oscillogramme A).

b. Pour une coloration (1 à 2 gouttes de solution colorée) correspondant à une absorption de 5 à 15 % de l'énergie incidente, on observe l'apparition d'une structure fine (oscillogramme B_1) composée d'oscillations caractéristiques du phénomène de « battement » entre des ondes de fréquence différente.

c. Si l'on pousse la coloration jusqu'à ce que l'échantillon absorbe 80 à 95 % de l'énergie incidente (4 à 6 gouttes de solution colorée),

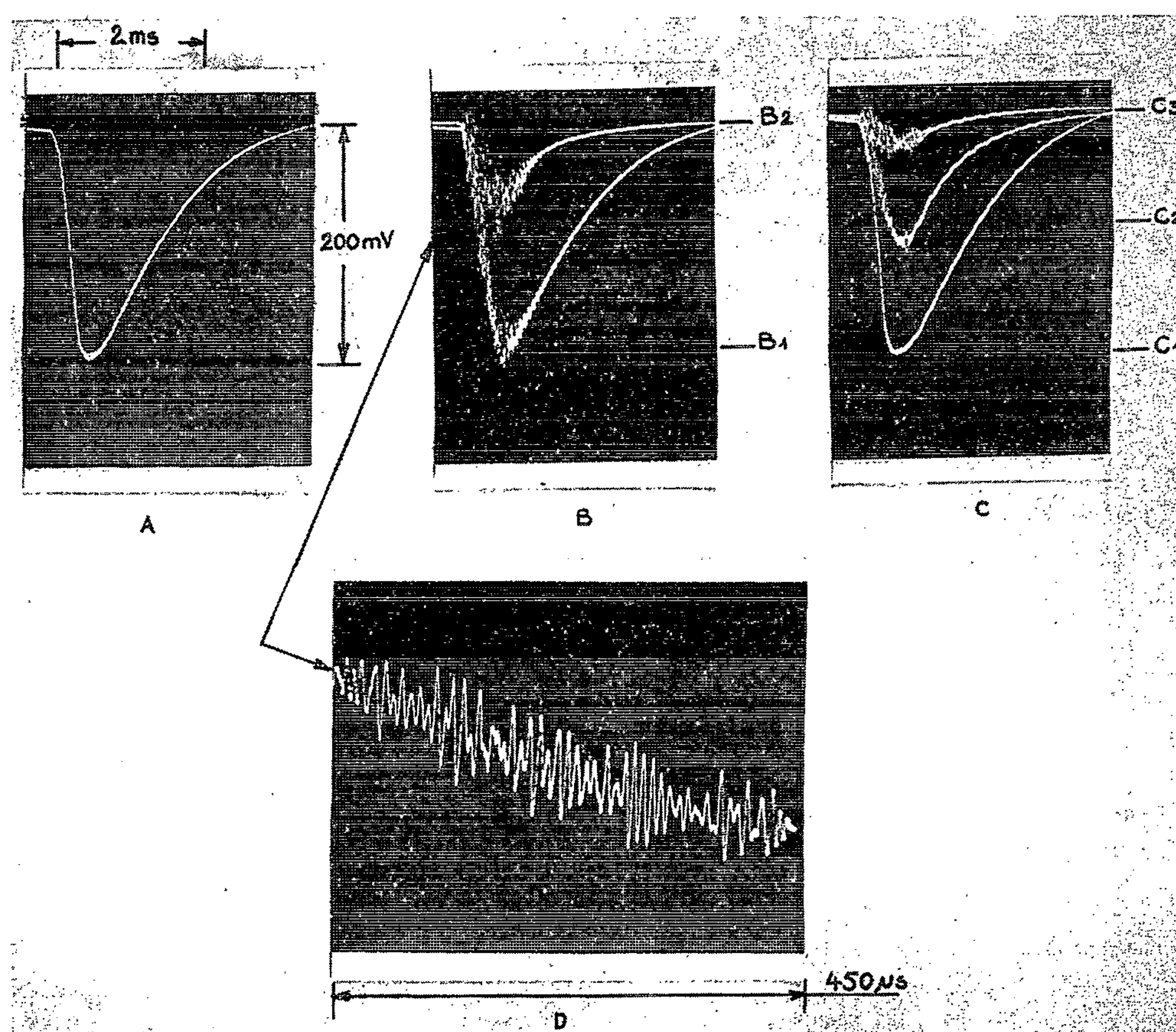


Fig. 2.

Liquide transparent : A et C_1.
» absorbant à 10 % : B_1.
» » 50 % : B_2 et C_2.
» » 90 % : C_3.

D, oscillogramme de la structure fine formée par des « battements ».

la structure fine persiste, mais l'amplitude globale du phénomène décroît (oscillogramme B_2).

Les trois oscillogrammes de la figure C résument l'ensemble du phénomène, l'oscillogramme de la figure D montrant avec un balayage cinq fois plus rapide l'aspect caractéristique des ondes de battement ($\sim$150 kHz).

Interprétation. — Parmi les mécanismes cités ci-dessus, le seul permettant d'interpréter l'apparition de la structure fine (les « battements ») est celui proposé par A. Kastler suivant lequel les phonons apparaissant au sein du milieu matériel nécessitent une interaction entre des photons de fréquence légèrement différente :

(1') Photon 1 — Photon 2 → Phonon.

Or, dans nos expériences, le milieu n'a subi d'irradiation qu'à partir d'un seul faisceau laser ne fournissant théoriquement que des photons d'une seule fréquence. Cette difficulté peut être résolue de deux manières :

a. On sait que les lasers à rubis émettent un rayonnement cohérent contenant plusieurs fréquences comprises dans un intervalle d'environ 1 cm^{-1}. Ceci signifie qu'on irradie initialement l'échantillon avec un ensemble fournissant au moins les photons 1 et photons 2 ci-dessus (1').

b. En fait, la présence d'un second faisceau lumineux apportant les photons 2 n'est pas indispensable, l'émission de ces photons étant amorcée par effet Brillouin à partir des ondes naturelles d'agitation thermique présentes dans le milieu ([8]).

Cette seconde interprétation permet d'expliquer de manière élégante l'apparition des « battements » produits par l'introduction au sein du liquide d'une impureté absorbante, celle-ci amorçant l'apparition d'ondes hypersonores au sein du liquide dont les battements successifs sont seuls détectés par le transducteur tubulaire.

Conclusion. — Le mécanisme le plus probable expliquant la génération d'ondes ultrasonores au sein de divers liquides légèrement absorbants irradiés par faisceau laser est du type quantique et suppose la production initiale d'ondes élastiques hypersonores dont les « battements » fournissent la composante ultrasonore, seule détectable expérimentalement par les techniques piézoélectriques utilisées.

(*) Séance du 18 janvier 1965.

([1]) Suivant une suggestion de M. R. Lucas.

([2]) A. J. de Maria, *Proc. I. E. E. E.*, 52, 1964, p. 96.

([3]) V. A. Suprynowicz, *Proc. I. E. E. E.*, 52, 1964, p. 849.

([4]) M. Marchal, M. Bruma et M. Velghe, *Comptes rendus*, 259, 1964. p. 465.

([5]) P. Desvignes, L. Amar, M. Bruma et M. Velghe, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1588.

([6]) L. Amar, M. Bruma, P. Desvignes, M. Leblanc, G. Perdriel, et M. Velghe, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3653.

([7]) R. Y. Chiao, C. H. Townes et B. P. Stoicheff, *Phys. Rev. Lett.*, 12, 1964, p. 592.

([8]) A. Kastler, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 77.

([9]) Construit au Laboratoire Laser du C. N. R. S. par MM. Boucaud et Pithon.

(*Laboratoire Laser du C.N.R.S., 1, rue du Cerf, Bellevue, S.-et-O.*)

ÉLECTRONIQUE QUANTIQUE. — *Étude statistique des photoélectrons émis par une photocathode illuminée par une source thermique ou un laser.* Note (*) de MM. **Jean Marguin, Raymond Marcy, Georges Hepner** et **Georges Pircher**, présentée par M. Alfred Kastler.

1. *Résumé.* — Nous avons fait une étude statistique du nombre d'avalanches de photoélectrons comptées pendant un temps donné T. Quand T est faible devant le temps de corrélation de la lumière cohérente, déduit de la largeur de la raie, la distribution statistique suit une loi de Poisson. On en déduit que, dans ce cas, les fluctuations d'intensité sont nettement plus faibles que dans le cas de la lumière naturelle gaussienne.

2. *Aperçu théorique.* — Une radiation lumineuse naturelle, de spectre étroit $\Delta\nu$, de polarisation rectiligne est correctement décrite par la superposition d'un très grand nombre d'ondes sinusoïdales amorties, de fréquences très voisines et de phases aléatoires.

La loi de probabilité de l'amplitude du champ est une loi de Gauss centrée et celle de l'intensité I est la loi exponentielle suivante [1] :

$$\text{(1)} \qquad P(I) = \frac{1}{\langle I \rangle} \exp - \frac{I}{\langle I \rangle}.$$

I désigne la moyenne de l'intensité prise sur un temps long par rapport à la période de la lumière et court par rapport au temps de cohérence $1/\Delta\nu$.

$\langle I \rangle$ désigne l'intensité moyenne prise sur un temps très long.

Pendant le temps T, la photocathode d'efficacité quantique α émet $\alpha\,\mathrm{IT}/h\nu$ photoélectrons distribués suivant la loi de Poisson :

$$\text{(2)} \qquad P_1(n) = \frac{\left(\dfrac{\alpha \mathrm{IT}}{h\nu}\right)^n}{n!} \exp\left(-\frac{\alpha \mathrm{IT}}{h\nu}\right).$$

La loi du processus est donc

$$\text{(3)} \qquad P(n) = \int_0^{\infty} P_1(n)\, P(I)\, dI,$$

soit

$$\text{(4)} \qquad P(n) = \frac{1}{1+\langle n \rangle}\left[\frac{\langle n \rangle}{1+\langle n \rangle}\right]^n, \qquad \text{avec} \quad \langle n \rangle = \frac{\alpha \langle I \rangle \mathrm{T}}{h\nu}.$$

Nous retrouvons la formulation classique de la statistique de Bose-Einstein.

La variance qui lui correspond est la suivante :

$$\text{(5)} \qquad \langle \Delta n^2 \rangle = \langle n \rangle (1 + \langle n \rangle).$$

C'est la variance que doit donner une radiation gaussienne, quand le récepteur est placé dans un domaine de cohérence spatiale de la source et que le temps de comptage T est inférieur au temps de cohérence $1/\Delta\nu$.

Quand le récepteur couvre δ domaines de cohérence spatiale et que le temps de comptage est supérieur à $1/\Delta\nu$, tout se passe comme si l'on superposait les résultats de $T\Delta\nu.\delta$ expériences du type précédent et indépendantes.

On trouve

$$(6) \qquad \langle \Delta n^2 \rangle = \langle n \rangle \left(1 + \frac{\langle n \rangle}{T\Delta\nu.\delta}\right).$$

Cette formule a été indiquée par L. Mandel ([2]) dans le cas du domaine de cohérence spatiale unique ($\delta = 1$).

On peut définir des facteurs de cohérence spatiale C_s et temporelle C_t compris entre 0 et 1 et donnés par

$$C_s = \frac{1}{\delta} \quad \text{pour } \delta > 1 \quad \text{et} \quad 1 \quad \text{pour } \delta < 1,$$

$$C_t = \frac{1}{T\Delta\nu} \quad \text{pour } T\Delta\nu > 1 \quad \text{et} \quad 1 \quad \text{pour } T\Delta\nu < 1.$$

Notons que la statistique de Bose-Einstein, comme toute statistique quantique, repose sur l'hypothèse fondamentale que tous les états microscopiques sont également probables et que la probabilité d'un état macroscopique est définie par le nombre d'états microscopiques qui lui correspondent ([3]).

Cette hypothèse est inapplicable au processus d'émission de lumière cohérente car le dispositif émetteur, association d'un interféromètre et

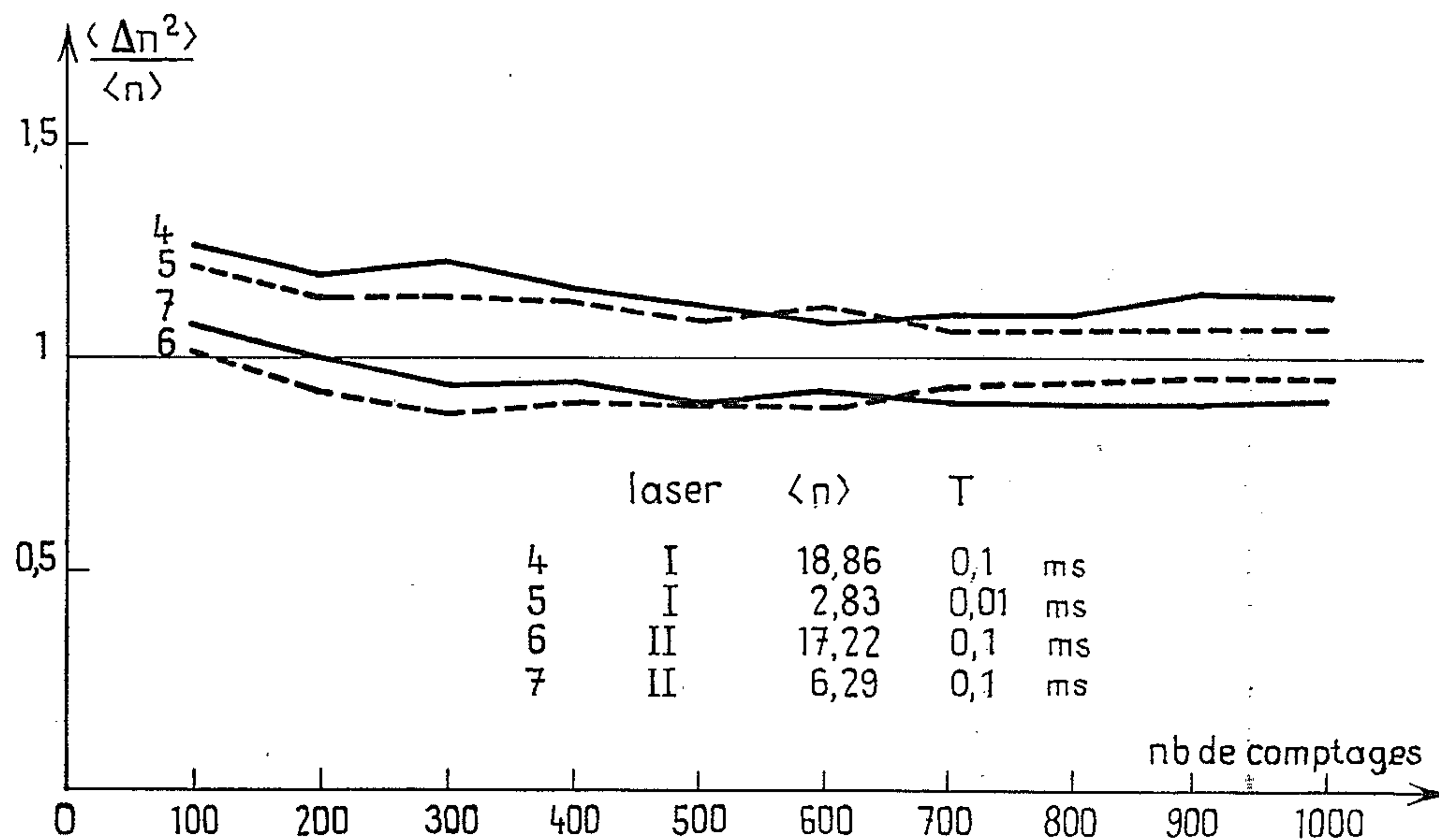


Fig. 1.

d'un milieu actif impose une sélection des cellules de l'espace des phases qui correspondent aux modes entretenus. De plus, le fonctionnement du laser fait intervenir des phénomènes essentiellement non linéaires comme le décrochage par insuffisance de gain ou la saturation du gain. Le nombre de photons est donc limité inférieurement et supérieurement. La statistique de Bose-Einstein ignore cette limitation.

3. *Résultats expérimentaux.* — Les sources de lumière utilisées sont :

— une lampe à filament de tungstène suivie d'un filtre interférentiel, un laser He Ne de 130 cm oscillant dans un mode TEM_{np} (laser I), un laser He Ne de 30 cm oscillant dans le mode TEM_{00} (laser II). Le récepteur est un photomultiplicateur 150 CVP refroidi à la température de l'azote liquide.

Dans chaque cas, les statistiques ont été faites sur 1 000 comptages.

Les valeurs théoriques du rapport $\langle \Delta n^2 \rangle / \langle n \rangle$ ont été calculées par la formule (6) dans le cas de la lampe.

Expérience n°	Source.	Temps de comptage (ms).	$\langle n \rangle$	Cohérence. C_t.	Cohérence. C_s.	Nombre de modes axiaux.	$\frac{\langle \Delta n^2 \rangle}{\langle n \rangle}$ expér.	$\frac{\langle \Delta n^2 \rangle}{\langle n \rangle}$ calculé.
1...	Lampe	10	327,86	$1,3.10^{-11}$	10^{-2}	–	0,99	1
2...	»	1	32,76	$1,3.10^{-10}$	10^{-2}	–	0,96	1
3...	»	0,1	18.91	$1,3.10^{-9}$	6.10^{-2}	–	0,94	1
4...	Laser I	0.1	18,86	1	1	10	1,16	2,8
5...	»	0,01	2.83	1	1	10	1,05	1,3
6...	Laser II	0,1	17,22	1	1	3	0,94	6,7
7...	»	0,1	6.29	1	1	3	0.91	3,1

Dans le cas du laser, on a supposé pour le calcul que chaque mode axial était indépendant et de nature gaussienne. Le produit $T \Delta\nu . \delta$ de la formule (6) a donc été multiplié par le nombre de modes axiaux. La largeur $\Delta\nu$ a été estimée inférieure à 10 kHz par spectroanalyse du type Forrester.

Les courbes, ci-dessous, montrent l'évolution du rapport $\langle \Delta n^2 \rangle / \langle n \rangle$ en fonction du nombre de résultats dépouillés (du 1er au 100e, du 1er au 200e, etc.).

Remarque. — La photocathode a une efficacité quantique de l'ordre de 10^{-2}. Cet effet correspond à un tirage au sort des photoélectrons que produirait une photocathode d'efficacité quantique égale à l'unité. L'un de nous a montré ([4]) qu'une variance de la forme $\langle n \rangle + k \langle n \rangle^2$ n'est pas changée par ce tirage au sort.

4. *Conclusion.* — Dans tous les cas, nous avons trouvé une loi de Poisson.

Dans le cas de la lampe à incandescence le résultat était prévisible car le temps de cohérence était de l'ordre de 10^{-12} s.

Dans le cas du laser, ces expériences prouvent que la lumière « cohérente » n'est pas de même nature que la lumière naturelle gaussienne.

Ces résultats concordent avec ceux de H. A. Haus (5) sur le laser He Ne et ceux de J. A. Armstrong et A. W. Smith [(6), (7)] sur la diode laser GaAs.

(*) Séance du 11 janvier 1965.

(1) J. L. LAWSON et G. E. UHLENBECK, *Threshold signals*, Mc Graw-Hill Book Company, 1950, p. 61.

(2) L. MANDEL, *Proceedings of the Physical Society*, 1er décembre 1958, p. 1037.

(3) G. BRUHAT et A. KASTLER, *Thermodynamique*, Masson, Paris, 1962, p. 538.

(4) J. MARGUIN, Rapport 051-64-SETA (Compagnie Française Thomson-Houston), 11 mars 1964.

(5) H. A. HAUS, P. L. PENFIELD, R. P. RAFUSE et W. D. RUMMLER, *Quarterly Progress*, Report n° 69, 15 avril 1963, p. 31.

(6) J. A. ARMSTRONG et A. W. SMITH, *Appl. Phys. Lett.*, 4, n° 11, 1964.

(7) A. W. SMITH et J. A. ARMSTRONG, *49th annual meeting Optical Society of America*.

(*Service d'Études techniques avancées, Centre de Recherches de la C. F. T. H., 1, rue des Mathurins, Bagneux, Seine.*)

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Application de l'effet électro-optique de Kerr à l'étude de diélectriques liquides polaires. Chlorobenzène.* Note (*) de MM. **Georges Jeanmaire** et **Roland Coelho**, présentée par M. René Lucas.

Une technique utilisant l'effet électro-optique de Kerr permet d'obtenir la répartition du champ électrique et son évolution en fonction du temps dans les diélectriques soumis à une tension élevée.

On a étudié à l'aide de cette technique l'influence de la pureté du chlorobenzène sur la répartition et l'évolution du champ, et l'on en déduit quelques renseignements relatifs à l'apparition et au transport des charges électriques dans ce liquide.

Les diélectriques polaires transparents soumis à un champ élevé E présentent en général une biréfringence optique. La différence des indices ordinaire et extraordinaire est de la forme

$$n_e - n_0 = B \lambda E^2,$$

où λ est la longueur d'onde de la radiation lumineuse et B un coefficient caractéristique du matériau.

Une méthode d'étude expérimentale utilisant l'effet Kerr a été mise au point au L. C. I. E. [(1), (2)].

Cette méthode permet :

1° d'explorer la répartition du champ électrique dans un diélectrique polaire compris entre deux électrodes planes et parallèles;

2° de suivre dès le début de la mise sous tension l'évolution de la répartition du champ.

La géométrie de la cellule est telle que les effets de bord peuvent être négligés, de sorte que le champ ne dépend que de la distance du point considéré à l'électrode de référence.

En vertu de la loi de Poisson, le gradient de champ est proportionnel à la densité de charges électriques présentes le long de chaque équipotentielle. L'étude de la répartition et de l'évolution du champ électrique permet donc de suivre l'apparition, puis le mouvement, de charges d'espace dans le diélectrique.

Les résultats obtenus sur le chlorobenzène ont montré que :

1° Si le seul traitement de purification consiste en un filtrage sommaire, il apparaît des charges négatives au voisinage de la cathode, dès 50 μs après application de la tension. Ces charges traversent le diélectrique et viennent s'accumuler au voisinage de l'anode. A l'équilibre, atteint environ 1 mn après l'application de la tension, le diélectrique contient des charges négatives, particulièrement denses au voisinage de l'anode, où le champ peut être deux à trois fois plus élevé que le champ moyen.

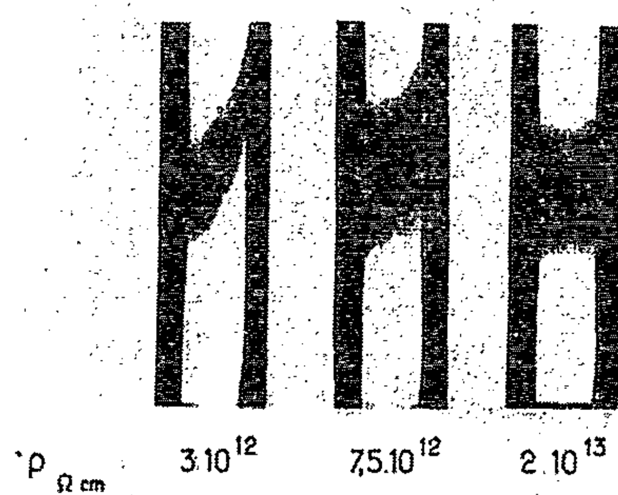
2° Avec du chlorobenzène distillé, les phénomènes initiaux sont très semblables; toutefois, les charges négatives ne s'accumulent plus à l'anode.

A l'équilibre le champ est uniforme, ce qui montre que le diélectrique est globalement neutre.

De l'évolution du champ, on peut déduire une valeur approchée de la vitesse de transfert des charges négatives, d'où un ordre de grandeur de la mobilité μ des charges. Nous avons trouvé

$$\mu \simeq 5.10^{-4}\,\mathrm{cm^2.V^{-1}.s^{-1}}.$$

3° Lorsqu'on poursuit la purification du liquide par la méthode de Brière (3) (circulation continue du liquide en circuit fermé et sous atmosphère neutre, successivement sur un déshydratant et un échangeur d'ions), on constate que l'amplitude des distorsions du champ électrique à un instant donné est de plus en plus faible. Il en est donc de même pour la densité nette de charges le long de chaque équipotentielle.



Chlorobenzène.

U = 28 kV — e = 5,5 mm, t = 20 ms.

Influence de la pureté sur la répartition du champ électrique, 20 ms après application de la tension. Chlorobenzène filtré et distillé.

A gauche : Avant circulation dans la boucle de désionisation;
Au milieu : En cours de désionisation;
A droite : Liquide désionisé.

Les photographies de la figure représentent les franges — c'est-à-dire la distribution de E^2 — obtenues sur des liquides de plus en plus purs, pour un même temps de mise sous tension (20 ms).

Le degré de pureté du diélectrique est caractérisé par sa résistivité, mesurée dans une cellule de contrôle pendant l'écoulement du liquide.

Les photographies sont prises quelques instants après arrêt de la circulation.

4° A l'état ultime de pureté obtenu, il n'apparaît plus de charges négatives au voisinage de la cathode. Le champ reste constamment uniforme et, par suite, aucune charge d'espace n'apparaît dans le diélectrique.

Ces résultats indiquent qu'il peut exister deux espèces d'impuretés dont le comportement est différent.

Il y aurait, d'une part, des impuretés assimilables à des poussières qui pourraient piéger les électrons émis à la cathode mais qui ne pourraient

pas se décharger à l'anode, la distance à leur charge image étant trop grande. Ces impuretés sont celles dont on se débarasse aisément par distillation. Il y aurait, d'autre part, des impuretés de dimensions comparables aux dimensions moléculaires, qui favoriseraient l'émission électronique à la cathode. Ces impuretés sont progressivement éliminées par contact avec les produits actifs de la boucle de purification. Il s'agit probablement de molécules facilement ionisables, capables de se décharger au contact de l'anode.

Les courants transitoires d'absorption et de résorption qui subsistent, même lorsque le degré maximal de pureté est atteint, seraient dus à l'orientation dipolaire et aux états de surface aux contacts du diélectrique avec les électrodes [4]. Des mesures ultérieures de capacité en fonction de la fréquence devraient permettre de préciser ce point.

(*) Séance du 25 janvier 1965.

[1] Z. Croitoru, *Bull. Soc. franç. Électr.*, 8, nº 6, 1960, p. 1.

[2] G. Jeanmaire, *Thèse de Docteur-Ingénieur*, Paris, 1964.

[3] G. Brière, *J. Phys. Rad.*, 22, nºs 8-9, 1961, p. 500.

[4] R. Goffaux, *Revue gén. Électr.*, 73, 1964, p. 281.

(*Laboratoire Central des Industries électriques,*
33, *avenue du Général-Leclerc, Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Étude de la diffusion de la vapeur d'eau dans l'air.* Note (*) de Mme **Marie-Claude Petit**, présentée par M. René Lucas.

L'auteur expose une méthode qui permet d'enregistrer les variations de concentration de la vapeur d'eau et d'en déduire le coefficient de diffusion de ce gaz dans l'air.

Nous avons mis au point une méthode qui permet, d'une part de mesurer la concentration de la vapeur d'eau dans un mélange gazeux air-vapeur d'eau en équilibre avec une solution aqueuse, d'autre part de déterminer le coefficient de diffusion D de la vapeur d'eau dans l'air, à la température de la mesure ([1]).

Un hygromètre électrique, sensible uniquement à la vapeur d'eau, mesure la teneur en eau d'un mélange gazeux air-vapeur d'eau. Dans une enceinte étanche, thermostatée à 0,05°C, nous introduisons un cristallisoir contenant une certaine quantité d'eau, et nous enregistrons la variation de concentration de la vapeur d'eau dans l'air.

La surface de l'eau liquide peut être considérée comme une source de diffusion de vapeur d'eau, maintenue à la concentration C_1 (concentration de la vapeur saturante à la température de la mesure). La concentration initiale de la vapeur d'eau dans l'enceinte étant C_0, à une certaine distance x au-dessus de l'interface liquide-air, la variation de la concentration C de la vapeur d'eau, en fonction du temps, est donnée par la relation de diffusion ([2]) :

$$\text{(1)} \qquad \frac{C - C_1}{C_0 - C_1} = \Theta\left[\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right].$$

Si nous développons en série la fonction $\Theta[x/2\sqrt{Dt}]$ nous obtenons la relation

$$\text{(2)} \qquad \frac{C - C_1}{C_0 - C_1} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left[\frac{x}{2\sqrt{Dt}} - \frac{x^3}{3(2\sqrt{Dt})^3} + (-1)^n \frac{x^{2n+1}}{n!\,(2n+1)(2\sqrt{Dt})^{2n+1}}\right]$$

en négligeant les termes de puissance élevée, pour une distance x donnée, la variation de la concentration C de la vapeur d'eau, en fonction du temps, est

$$\text{(3)} \qquad (C - C_1) = (C_0 - C_1)\frac{x}{\sqrt{\pi D}}\frac{1}{\sqrt{t}}.$$

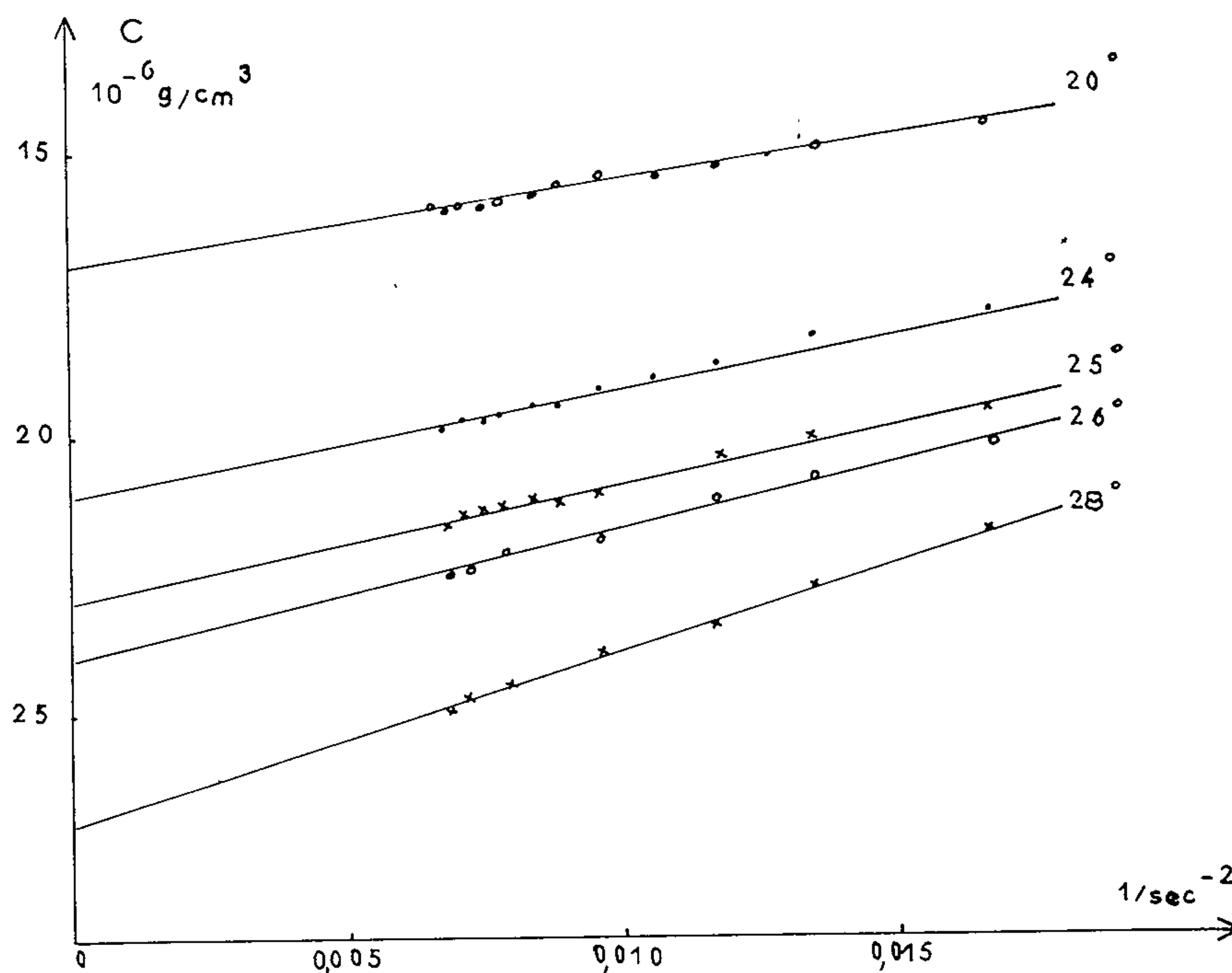
Sur la figure, nous avons reporté les courbes de variation de la concentration C de la vapeur d'eau dans l'air de l'enceinte en fonction de l'inverse de la racine carrée du temps, à différentes températures.

Ce sont des droites, par extrapolation pour un temps infini, nous obtenons les valeurs de la concentration de la vapeur d'eau C_1 à l'équilibre (tableau I).

TABLEAU I.

Température (°C).	C_1 (10^{-6} g/cm³).	$C_1 - C_0$ (10^{-6} g/cm³).	Pente (10^{-6}).	$\frac{x}{\sqrt{\pi D}}$.
20	17	9,9	150	15,2
24	21,1	12,6	190	15
25	23	14,1	210	14,9
26	24	15,5	230	14,8
28	27	21	310	14,7

D'autre part, la pente de ces droites, égale à $(C_0 - C_1)\,x/\sqrt{\pi D}$, nous permet connaissant la différence de concentration $(C_0 - C_1)$ et la distance x (11,5 cm) de déterminer le coefficient de diffusion D de la vapeur d'eau dans l'air.



Variation de la concentration C de la vapeur d'eau dans l'air en fonction de $1/\sqrt{\text{temps}}$, à différentes températures.

En se basant sur les travaux récents de L. Andrussow [3], on peut calculer le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air, à 0°, à partir de la relation

$$D_{jk} = \frac{1}{\frac{C_j}{D_{jj}} + \frac{C_k}{D_{kk}}}. \tag{4}$$

C_j est la concentration de la vapeur d'eau dans le mélange air-vapeur d'eau, D_{jj} le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans la vapeur d'eau est égal à 0,277 cm²/s à 0°.

C_k est la concentration de l'air dans le mélange gazeux, D_{kk} le coefficient de self-diffusion de l'air est égal à 0,156 cm²/s, à 0°.

Cependant, à pression constante égale à 1 atm., le coefficient de diffusion D_{jk} varie avec la température.

$$({5})\qquad {}^{T}D_{jk} = {}^{273,16}D_{jk}\left(\frac{T}{273,16}\right)^{n}.$$

Dans les calculs nous prendrons l'exposant n égal au coefficient de température de la vapeur d'eau, soit

$$(6)\qquad n = 2,082 - 0,25.10^{-4}\,t$$

et la concentration de la vapeur d'eau dans le mélange gazeux égale à la concentration de la vapeur d'eau saturante à 25°, puisque, à l'équilibre, C_1 est la concentration de la vapeur saturante à la température de la mesure, soit $C_j = 0{,}01$ et $C_k = 0{,}99$, d'où

$$(7)\qquad D_{\text{calc}} = 0,1567\left(\frac{T}{273,16}\right)^{n}.$$

Dans le tableau II nous comparons les valeurs de D mesurées dans nos expériences, aux valeurs de D calculées à partir de la relation (7); l'accord entre ces valeurs est satisfaisant.

Tableau II.

Température...	20°.	24°.	25°.	26°.	28°.
D_{mes}	0,183	0,188	0,191	0,193	0,194
D_{calc}	0,182	0,187	0,188	0,190	0,192

Connaissant la valeur de x et de D, nous pouvons évaluer le temps nécessaire pour que l'erreur commise en utilisant la relation approchée (3) soit inférieure à 1/100 :

$$(8)\qquad \frac{x^3}{3(2\sqrt{Dt})^3} < \frac{1}{100}\,\frac{x}{2\sqrt{Dt}},$$

$$(9)\qquad t > \frac{100\,x^2}{12\,D},$$

temps > 6 000 s, soit $1/\sqrt{t} < 0{,}013$.

Pour chaque expérience, afin de pouvoir déterminer avec précision la valeur de C_1 les variations de la concentration C de la vapeur d'eau sont enregistrées pendant des durées comprises entre 6 et 9 h.

(*) Séance du 25 janvier 1965.

(1) M. C. Petit, *Thèse*, Paris, 1960; Publ. Sc. et Techn. du Ministère de l'Air, NT 97.

(2) J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, 1957.

(3) L. Andrussow, *Z. Elektroch.*, 55, 1951, p. 51; *J. Chim. Phys.*, 52, 1955, p. 297; *Progress in International Research on Thermodynamic and Transport Properties*, Academic Press, 1962.

(*Laboratoire de Physique S. C. P. N. et Électrotechnique, Faculté des Sciences de Bordeaux, 351, cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Apparition et étude sous l'action de la pression de la bande d'absorption interdite ν_1 de l'anhydride carbonique en solution dans le tétrachlorure de carbone.* Note (*) de Mlles **Janine Jacob** et **Hélène Symvoulidou**, présentée par M. Jean Lecomte.

Étudiant la bande ν_1 de l'anhydride carbonique, en solution dans le tétrachlorure de carbone, à différentes pressions, nous avons construit une courbe de solubilité de CO_2 dans CCl_4. Nous mesurons aussi la variation, avec la concentration, de la largeur de la bande et de son intensité et mettons en évidence l'existence d'un spectre induit en solution.

On sait que les modes de vibration symétriques de molécules possédant un centre de symétrie ne conduisent pas, dans les conditions ordinaires, à une variation du moment dipolaire et ne donnent donc pas naissance à une absorption dans l'infrarouge. Cependant, suivant divers travaux, en comprimant le gaz seul ou en lui ajoutant des gaz étrangers, on peut faire apparaître un moment dipolaire induit et, par suite, une absorption infrarouge : il en est ainsi de la bande ν_1 de l'anhydride carbonique.

L'une de nous a montré, au cours d'une étude précédente du spectre de CO_2 sous pression en solution dans des solvants organiques ([1]), que cette bande interdite ν_1 de valence symétrique de CO_2 apparaissait à 1382 cm^{-1} dans CCl_4 (1388 cm^{-1} pour le gaz). Il nous a paru intéressant de mesurer l'intensité et de suivre l'effet de la pression sur cette bande qui n'avait été étudiée qu'en milieu gazeux.

1. *Technique expérimentale.* — Pour déterminer l'intensité de la bande ν_1 aux différentes pressions, nous avons utilisé la méthode de Ramsay I ([2]). Des détails sur les conditions expérimentales et le mode opératoire seront donnés dans un article ultérieur. Les spectres ont été enregistrés entre 14 et 48 kg/cm^2, sous une épaisseur de 5 mm. En l'absence des données nécessaires, il nous a fallu effectuer des dosages pour chaque mesure. La figure 1, où sont portées les valeurs de $c = M_{CO_2 sol.}/44 \cdot V_{sol.}$ en moles par litre en fonction de P kg/cm^2, représente la courbe de solubilité obtenue de CO_2 dans CCl_4 à 25°C. Nos résultats se traduisent de la manière suivante :

2. *Variation de la demi-largeur $\Delta\nu_{1/2}$ de la bande ν_1 avec la concentration.* — Les valeurs des demi-largeurs $\Delta\nu_{1/2}$ en cm^{-1}, portées sur la figure 2 en fonction de la concentration c en CO_2 de la solution en moles par litre, se placent sur une droite indiquant, à partir d'une valeur obtenue par extrapolation à concentration nulle, une augmentation régulière des demi-largeurs, quand la concentration en CO_2 croît. La correction effectuée, pour tenir compte de la légère absorption de CCl_4 dans la région

des fréquences supérieures à ν_{max}, fournit une augmentation de 10 % approximativement pour chaque valeur de $\Delta\nu_{1/2}$.

3. *Variation de l'intensité* A *de la bande* ν_1 *avec la concentration.* — La figure 3 représente la variation de l'intensité $A = (1/cl) \int \text{Log}\,(I_0/I)\,d\nu$ (moles^{-1}.litre.cm^{-2}), en fonction de c. Comme pour $\Delta\nu_{1/2}$, la courbe obtenue est une droite $A = A_0 + Bc$, la valeur de A_0 résultant d'une extrapolation à concentration nulle et les valeurs de A augmentant régulièrement avec c. (Pour tenir compte de la correction de $\Delta\nu_{1/2}$, il faudrait augmenter de 10 % environ les différentes valeurs de A.)

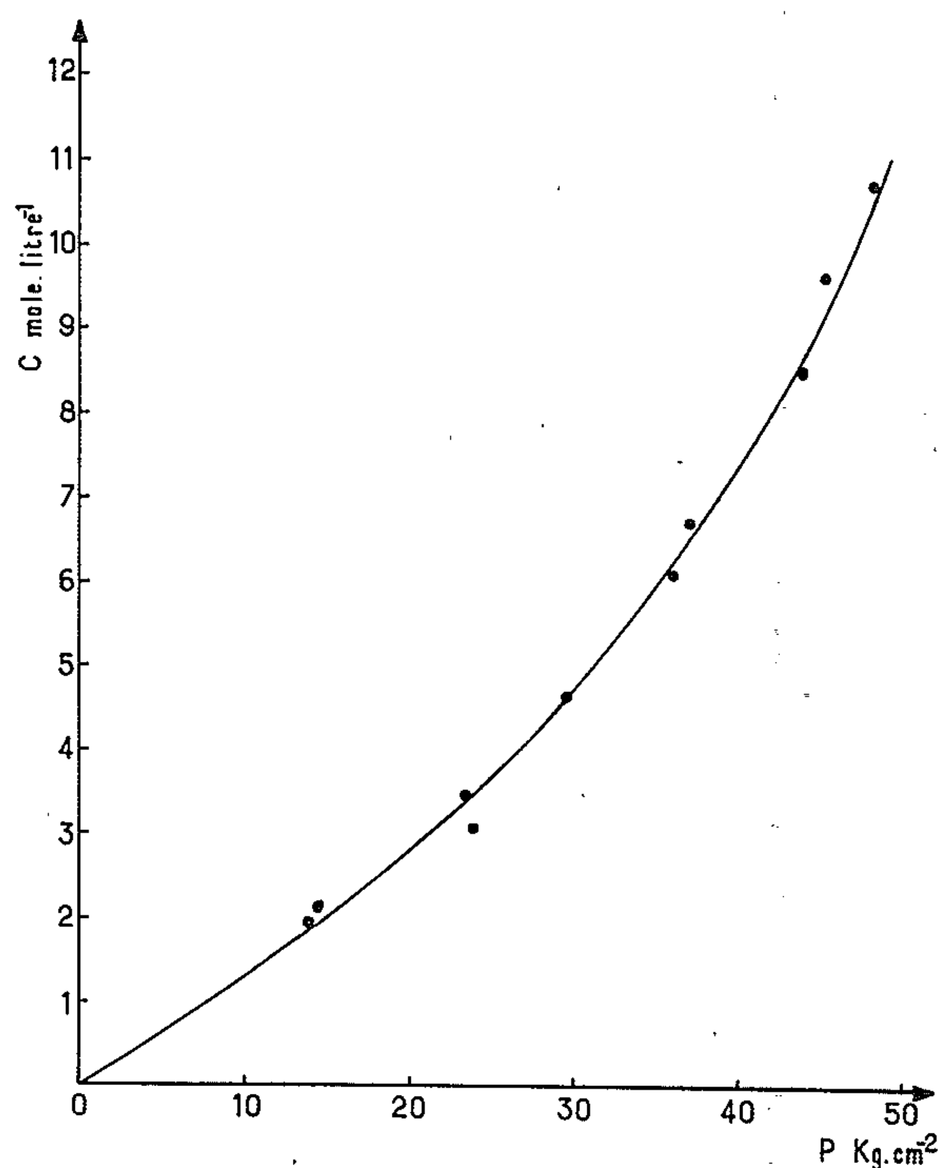


Fig. 1.

4. *Comparaison de nos résultats en solution avec ceux d'autres auteurs à l'état gazeux.* — Nous avons porté, sur la figure 4*a*, les intensités $A' = (1/\rho l) \int \text{Log}\,(I_0/I)\,d\nu$ (amagats^{-1}.cm^{-2}) (ρ, densité de CO_2 en amagats) en fonction de ρ. La courbe obtenue est analogue à celle exprimant les variations de A. La figure 4*b* montre la variation de l'intensité A′ en milieu gazeux, que nous avons recalculée à partir des données de Fahrenfort [3] et Gaizauskas et Welsh [4] pour CO_2 comprimé seul. Dans les cas d'absorption induite par la pression en milieu gazeux, la bande observée est due à l'apparition d'un moment dipolaire induit par les forces intermoléculaires au moment d'un choc (polarisation de l'une des molécules par le champ quadripolaire de l'autre et recouvrement des nuages élec-

troniques), d'où la loi de variation du coefficient d'absorption intégré $\int \alpha\, d\nu$ ou intensité ramenée à 1 cm³ :

$$\int \alpha\, d\nu = \alpha_1 \rho^2 + \alpha_2 \rho^3.$$

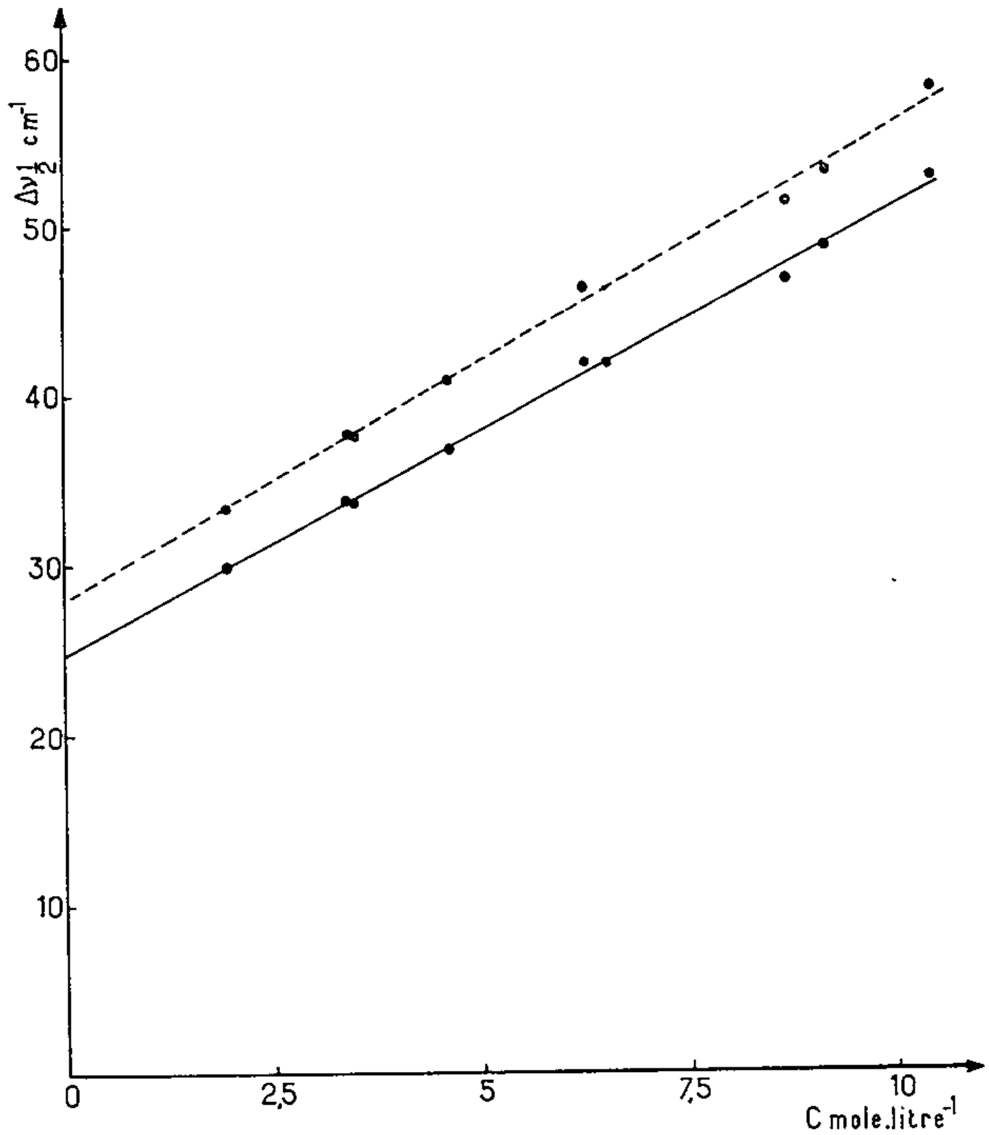


Fig. 2.

Bien que, dans le cas de CO_2, α_1 et α_2 ne soient pas constants à une température donnée, la forme de la courbe *b* se trouve conservée : elle passe bien par l'origine.

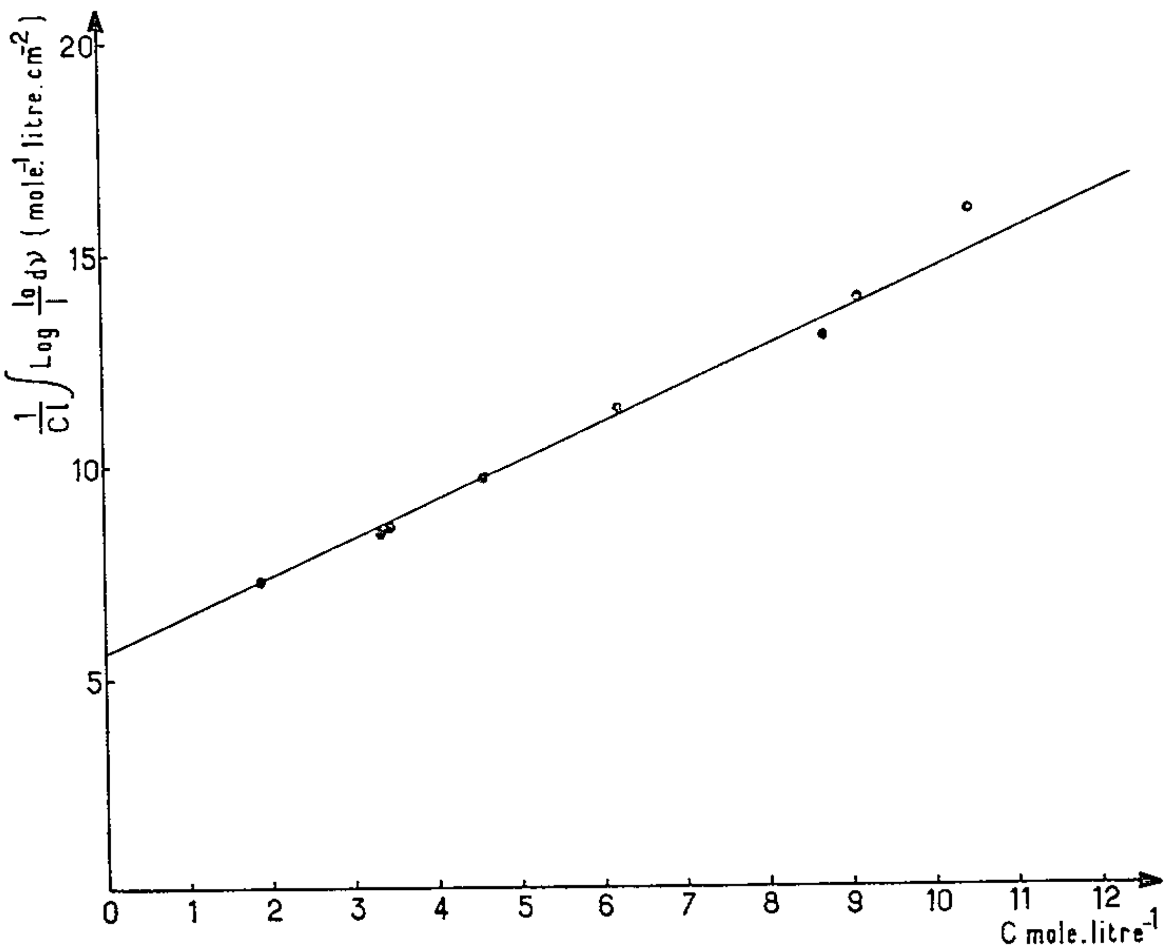


Fig. 3.

En comparant les deux courbes de la figure 4, on peut faire les remarques suivantes :

a. Alors qu'en milieu gazeux, l'intensité A′ est nulle pour $\rho_{CO_2} = 0$, en solution dans CCl_4, la valeur obtenue par extrapolation à ρ nul n'est pas nulle, de même que dans le cas d'une bande d'absorption non induite, en solution. On peut l'expliquer ainsi : A des concentrations infiniment petites, les molécules de CO_2, suffisamment éloignées pour être sans action les unes sur les autres, sont cependant soumises au champ provoqué par

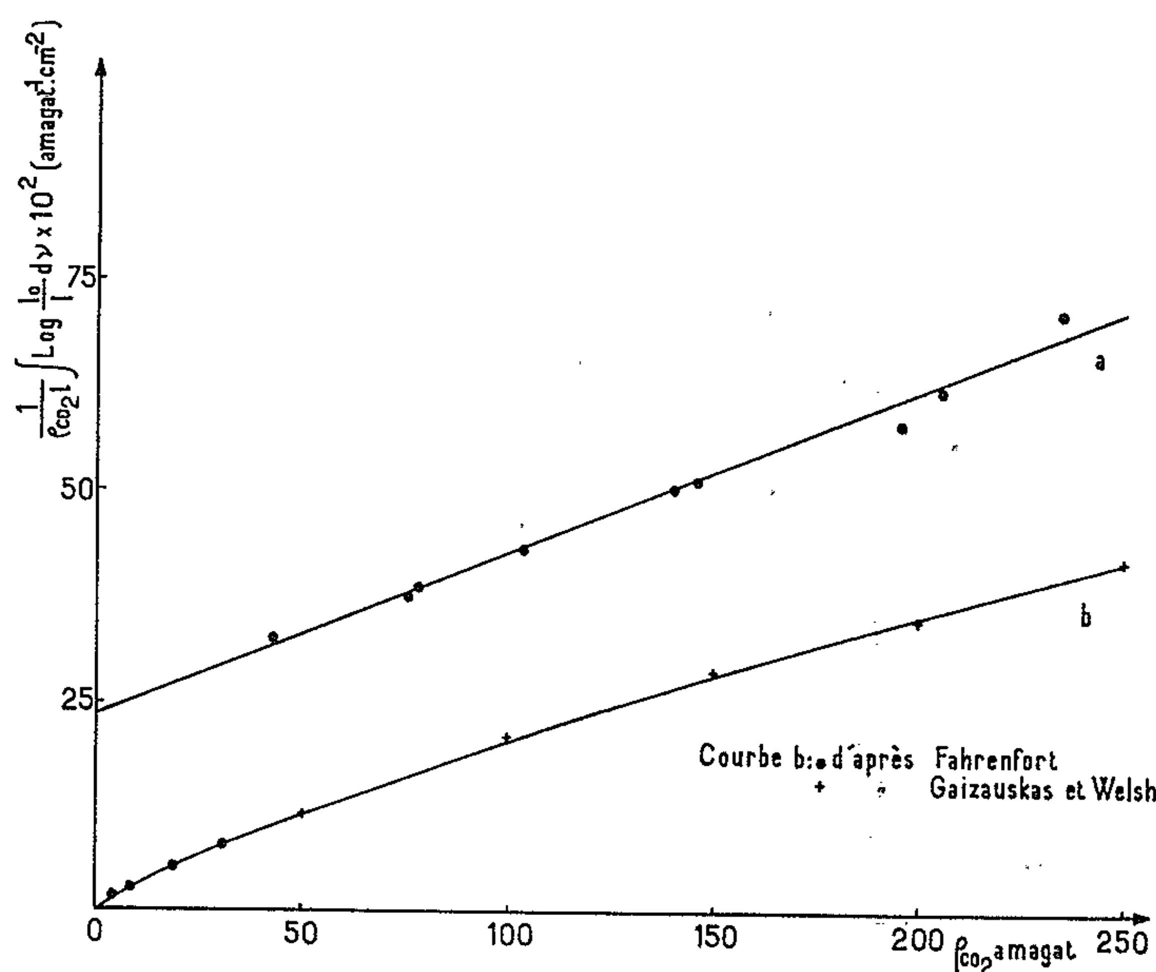


Fig. 4.

les molécules de CCl_4 qui les entourent, champ qui créerait dans la molécule de CO_2 un moment dipolaire induit. Quand la pression augmente, l'environnement de chaque molécule de CO_2 se modifie, les molécules de CCl_4 étant remplacées par des molécules de CO_2 dont l'influence est différente et dont le grand moment quadripolaire pourrait expliquer les variations observées.

b. Les intensités A′ en milieu gazeux et en solution varient de façon à peu près parallèle dans le domaine de densité étudié; la valeur, en solution, est approximativement double de celle à l'état gazeux.

Des études supplémentaires sont nécessaires pour préciser l'interprétation de ces phénomènes.

(*) Séance du 25 janvier 1965.

(1) J. Jacob, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 425.
(2) D. A. Ramsay, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 72.
(3) J. Fahrenfort, *Thèse*, Amsterdam, 1955.
(4) V. Gaizauskas et H. L. Welsh, *Colloque du C. N. R. S.*, Bellevue, 1957, p. 171.

(*Laboratoire de Recherches physiques à la Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Mise en évidence d'une loi reliant le paramètre cristallin au chimisme des titanomagnétites.* Note (*) de MM. **Claude Zeller** et **Jean Babkine**, présentée par M. Jean Wyart.

En 1957, Akimoto, Katsura et Yoshida [2] montrèrent que les titanomagnétites (solutions solides de structure spinelle entre Fe_3O_4 et Fe_2TiO_4) se transformaient par oxydation en spinelles à sites cationiques vacants « titanomagnétites généralisées » dont les compositions se placent dans le quadrilatère Fe_3O_4-Fe_2O_3-$FeTiO_3$-Fe_2TiO_4 du diagramme triangulaire FeO-Fe_2Fe_3-TiO_2 (*fig.* 1). Ils donnèrent des courbes d'égal paramètre cristallin pour ces substances (*fig.* 1) et les valeurs obtenues pour les minéraux naturels sont en général en accord avec ces courbes [[3], [8]].

Nous avons cherché, à l'aide de 163 mesures relevées dans la littérature [[1] à [7], [9], [10], [14]] une formule permettant de calculer le paramètre cristallin d'une titanomagnétite généralisée à partir de son chimisme. Pour exprimer ce chimisme, nous avons adopté les variables suivantes [3] : $X = Fe/(Fe + Ti)$, $Y = 32\,(Fe + Ti)/O$. Notons que Y est le nombre de cations contenus dans la maille spinelle. En adoptant ces variables, les titanomagnétites généralisées se placent dans le quadrilatère de la figure 2. Aucune titanomagnétite ne se trouvant dans la partie $X < 2/3$ [8], nous limiterons notre étude au rectangle (*fig.* 2) dont le quatrième pôle est $\gamma(Fe_2Ti)_{2/3}O_3$, substance hypothétique résultant de l'oxydation de l'ulvöspinelle.

Nous chercherons à exprimer a par un polynome à deux variables X et Y, dont les coefficients sont déterminés de manière à avoir la meilleure approximation au sens des moindres carrés par rapport à l'ensemble des 163 séries de mesures (a_i, X_i, Y_i). Nous constatons qu'il suffit de prendre une fonction linéaire par rapport à chacune des variables (c'est-à-dire du type $a = \alpha + \beta X + \gamma Y + \delta XY$) [15], un degré supérieur n'améliorant pas la qualité de l'approximation [16].

Nous avons finalement obtenu la formule

$$a = 6{,}34217 + 1{,}72892\,X + 0{,}10422\,Y - 0{,}09133\,XY,$$

celle-ci nous donne, pour les quatre pôles, les valeurs du tableau I (colonne 1).

Tableau I.

	1.	2.	3.
Fe_3O_4	8,380	8,394	8,395
Fe_2TiO_4	8,534	8,534	8,532
Fe_2O_3	8,346	8,337	8,335
$(Fe_2Ti)_{2/3}O_3$	8,419	8,420	8,423

En comparant ces valeurs avec celles généralement admises :

$$a(Fe_3O_4) = 8,395 \text{ Å} \quad \text{et} \quad a(Fe_2TiO_4) = 8,532 \text{ Å}$$

nous trouvons pour la magnétite un paramètre trop faible, alors que celui de l'ulvöspinelle est en bon accord. Dans le cas des pôles oxydés, l'ulvöspinelle oxydée est encore inconnue, et pour la maghémite, les valeurs du paramètre varient suivant les auteurs entre 8,300 et 8,350 Å. Cette diminution du paramètre de la magnétite peut provenir du fait

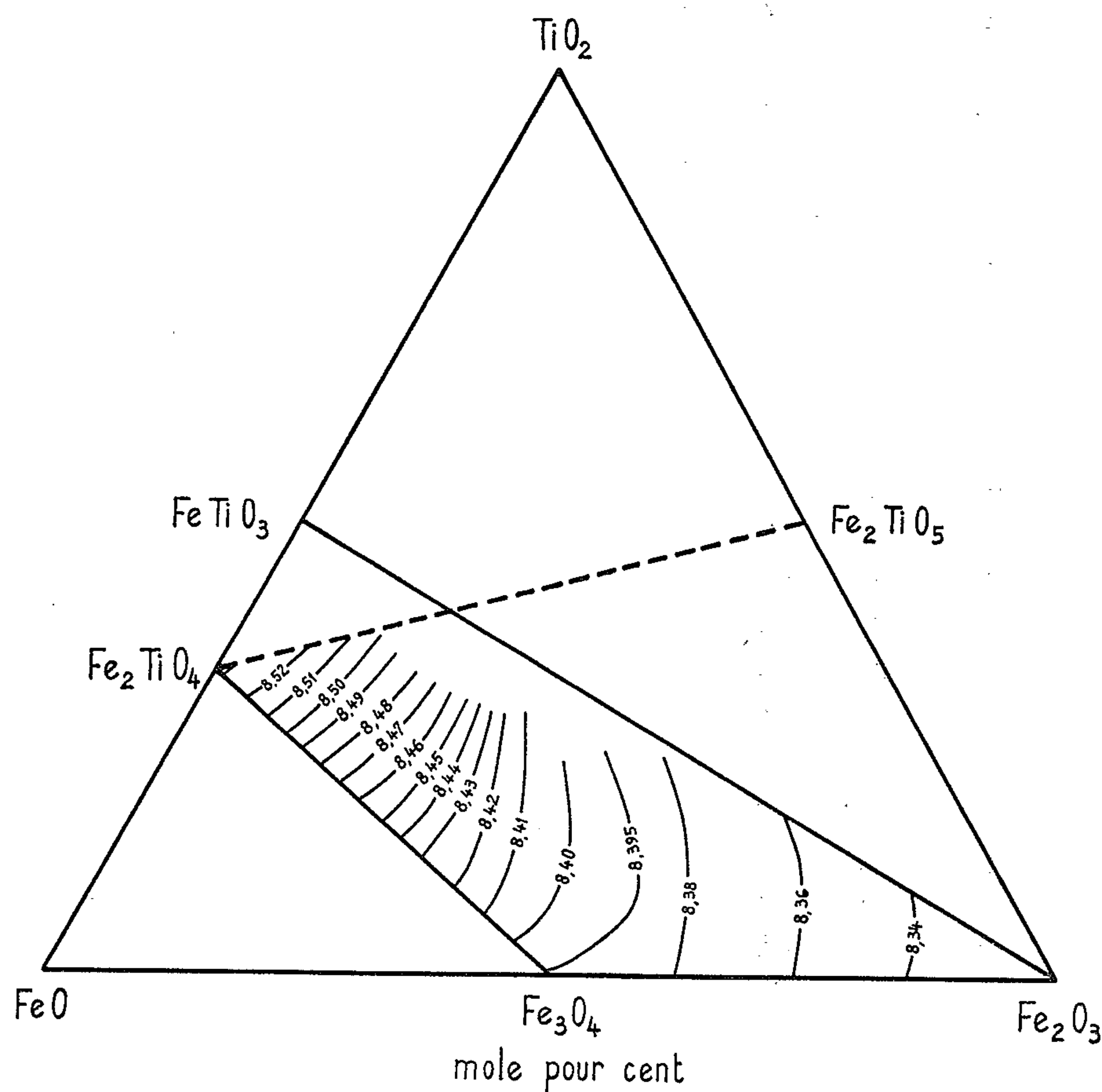


Fig. 1.

que les titanomagnétites pauvres en titane relevées dans la littérature contiennent généralement un pourcentage relativement important d'aluminium et de magnésium, ce qui a pour effet d'abaisser le paramètre.

Pour mettre en évidence le rôle de ces titanomagnétites pauvres en titane, nous avons repris notre calcul en minimisant leur influence. A cet effet, au lieu de donner le poids 1/N à chaque valeur, nous leur avons donné le poids 1/5 N jusqu'à concurrence de 20 % du nombre total; aux 80 % restant nous avons donné le poids 6/5 N.

Nous obtenons ainsi les résultats du tableau I (colonne 2) et nous remarquons que le paramètre de la magnétite est proche de celui généralement admis. Par suite, nous avons mené un calcul du même type en

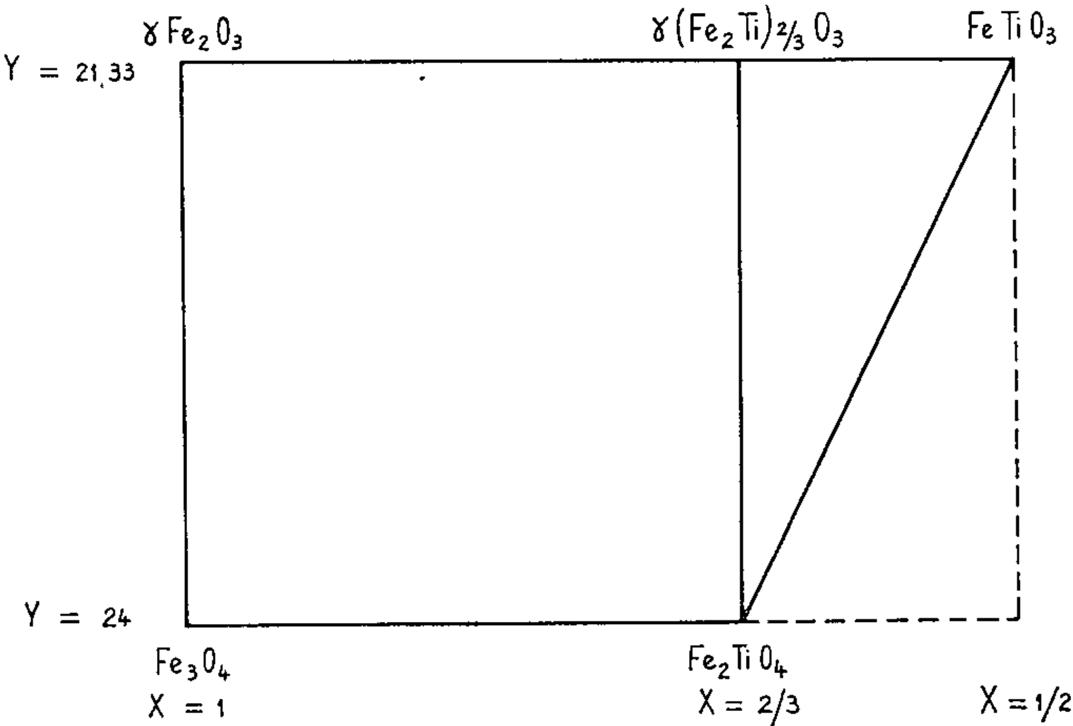


Fig. 2.

imposant à la série Fe_3O_4-Fe_2TiO_4 la variation de paramètre admise par les auteurs. Les valeurs ainsi calculées des paramètres des pôles oxydés varient peu par rapport aux résultats précédents (tableau I, colonne 3).

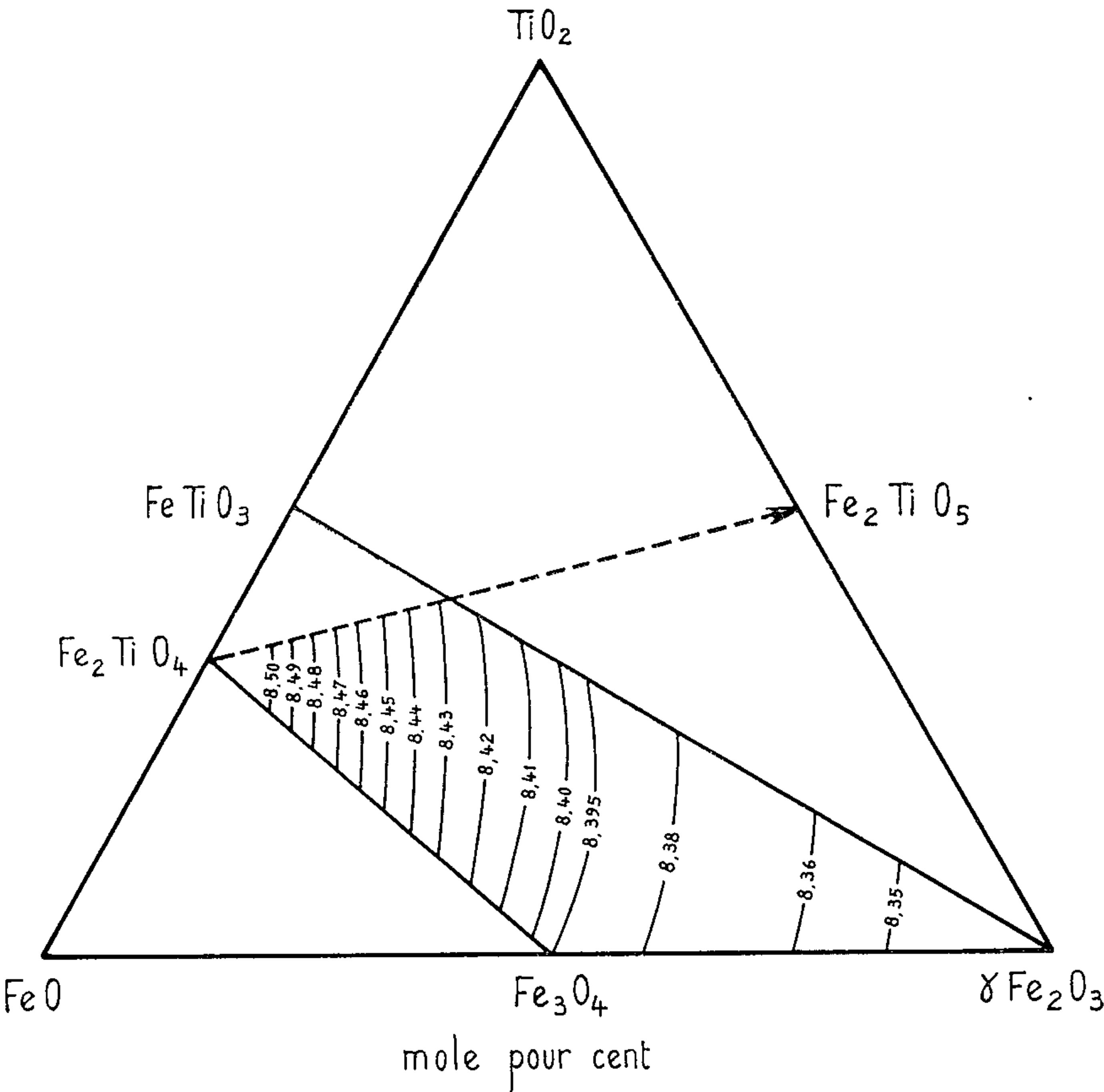


Fig. 3.

Nous adopterons ces dernières valeurs pour les quatre pôles et, dans ce cas, le paramètre est donné par la formule

$$a = 6{,}943 + 0{,}912\,X + 0{,}077\,6\,Y - 0{,}055\,1\,XY.$$

A l'aide de cette loi nous avons construit les courbes d'égal paramètre cristallin pour les titanomagnétites généralisées (*fig.* 3). Sur la figure 1 nous avons donné les courbes tracées par Akimoto et nous l'avons complétée par celles de Sasajima [14] relatives aux substances voisines de la maghémite. Comme nous pouvons le constater, les deux figures sont semblables, sauf au voisinage de l'ulvöspinelle et des substances très oxydées. A notre avis cette divergence peut être due à deux causes : l'insuffisance de mesures, d'une part et vraisemblablement la formation, au moment de l'oxydation, d'une phase rhomboédrique à côté de la phase cubique, d'autre part. Cette loi, bien qu'empirique, nous permet de relier, avec une bonne approximation, le paramètre cristallin au chimisme des titanomagnétites.

(*) Séance du 25 janvier 1965.

(1) S. Akimoto, *Japanese J., Geophysics*, 1, 1955, p. 1-31.
(2) S. Akimoto, T. Katsura et M. Oshida, *J. Geomag. and Geoelect.*, 9, 1957, p. 165-178.
(3) S. Akimoto et T. Katsura, *Ibid.*, 10, 1959, p. 69-90.
(4) S. Akimoto et I. Kushiro, *Ibid.*, 11, 1960, p. 94-110.
(5) E. Z. Basta, *Econ. Geol.*, 54, 1959, p. 698-719.
(6) E. Z. Basta, *Proc. Egypt. Acad. Sc.*, 14, 1959.
(7) E. Z. Basta, *N. Jb. Min. Abh.*, 94, 1960, p. 1017-1048.
(8) A. F. Buddington et D. H. Lindsley, *J. Petro.*, 5, no 2, 1964.
(9) T. Katsura et I. Kushiro, *Amer. Min.*, 46, 1961, p. 134-145.
(10) T. Katsura, I. Kushiro, S. Akimoto, J. Walker et D. Sherman, *J. Sedi. Petro.*, 32, no 2, 1962, p. 299-308.
(11) G. Hagg, *Z. Physik. Chem.*, B, 29, 1935, p. 95-103.
(12) J. Legras, *Précis d'Analyse numérique*, Dunod, Paris, 1963.
(13) D. H. Lindsley, *Carnegie Inst. Wash. Yearb.*, 61, 1962, p. 100-106.
(14) S. Sasajima, *J. Geomag. and Geoelect.*, 12, 1961, p. 190-215.
(15) Une loi linéaire est effectivement vérifiée pour les séries Fe_3O_4-Fe_2TiO_4 [(2), (13)] et Fe_3O_4-γFe_2O_3 [(5), (11)].
(16) M. J. Legras nous a donné la possibilité de faire exécuter ces calculs sur ordinateur I. B. M. 650.

(*Laboratoire de Minéralogie et de Cristallographie, Faculté des Sciences, 94, avenue de Lattre-de-Tassigny, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Préparation, propriétés électriques et optiques de couches minces d'arséniure de gallium et d'indium.* Note (*) de M. SANTO MARTINUZZI, présentée par M. Louis Royer.

INTRODUCTION. — Devant les difficultés rencontrées avec les couches minces d'arséniure de gallium (couches semi-isolantes, impossibilité d'obtenir des couches de type *n* convenables pour la réalisation d'une héliopile).

J'ai été amené à étudier le système ternaire gallium-arsenic-indium.

1. PRÉPARATION DES COUCHES MINCES. — Les couches sont préparées par évaporation thermique des éléments constituants. La gallium utilisé est pur à 99,999 %, l'indium à 99,99 %, et l'arsenic à 99,9995 %.

Une série de couches a été obtenue, dont les propriétés optiques et électriques sont fonction de leur teneur en indium. Toutefois, la réalisation d'héliopiles implique l'obtention d'une composition reproductible, assurant des propriétés semi-conductrices acceptables [(1), (2)]. Une méthode simple consiste à mélanger dans le même creuset le gallium et l'indium, ce qui se fait aisément, ces deux éléments étant facilement fusibles. On obtient ainsi pour leur évaporation une même surface émissive, une température et une pression identiques (celle du creuset et celle de l'enceinte vidée).

Dans ce cas, les taux d'évaporation atomiques sont donnés par la relation

$$\frac{\mu_{Ga}}{\mu_{In}} = \sqrt{\frac{M_{In}}{M_{Ga}}} = \sqrt{\frac{114,67}{69,72}},$$

ce qui conduit à une composition de 56,3 % de gallium et de 43,7 % d'indium.

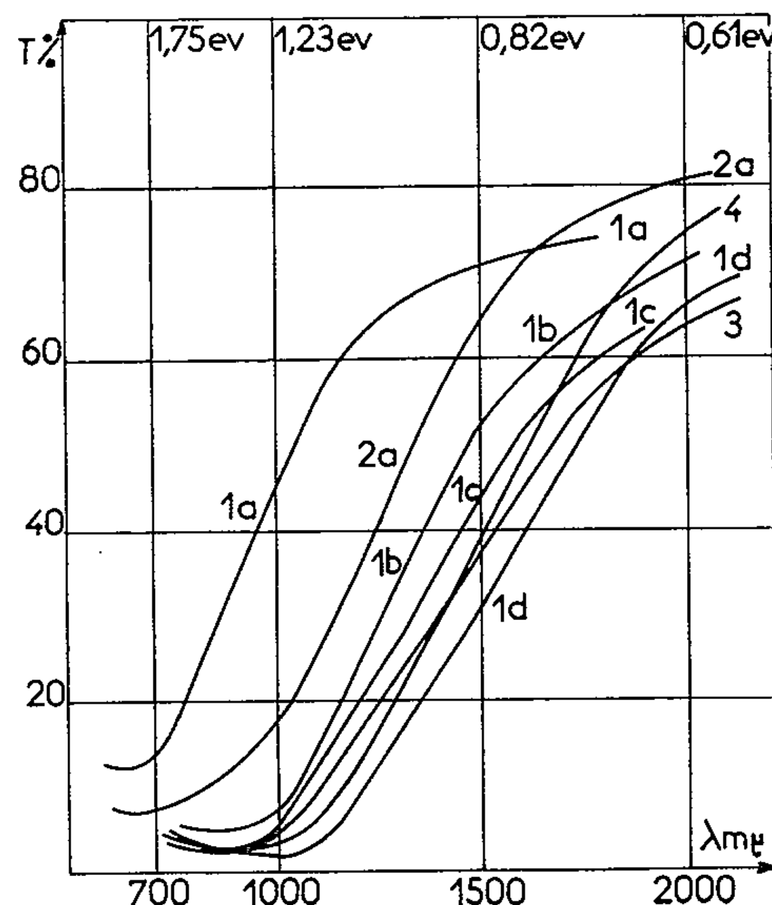


Fig. 1.

Les couches obtenues sur des supports en mica ou en silice sont polycristallines, les dimensions des cristallites augmentant avec la température de préparation tout en restant de l'ordre du micron.

2. Résultats. — *a. Propriétés optiques.* — Les courbes de transmission infrarouge en fonction de la longueur d'onde tracées par un spectrophotomètre à double faisceau, sont données par la figure 1, pour des couches définies par le tableau I.

Tableau I.

Appellation de la couche.	Épaisseur (μ).	Température de préparation (°C).	Teneur en indium (%).	Mobilité à température ambiante ($m^2/V.s$).	Densité de porteurs à température ambiante (n/cm^3).
1 *a*. GaAsIn	0,48	450	20	–	–
1 *b*. GaAsIn	1,50	450	20	0,72	$5{,}20.10^{18}$
1 *c*. GaAsIn	0,51	450	60	162	$3{,}18.10^{17}$
1 *d*. GaAsIn	1,50	450	60	235	3,58 »
2 *a*. GaAsIn	0,50	450	43,7	74	4,40 »
2 *b*. GaAsIn	1,50	450	43,7	51	3,80 »
3. GaAsIn	1,50	500	43,7	58	2,08 »
4. GaAsIn	2,50	500	43,7	52	2,50 »
5. GaAsIn	1,80	550	43,7	72,5	2,12 »

Ces courbes indiquent une diminution non proportionnelle de la bande interdite du matériau obtenu, quand la teneur en indium croît.

b. Propriétés électriques. — Les courbes donnant la variation de la conductibilité électrique, du coefficient de Hall et des mobilités en fonction

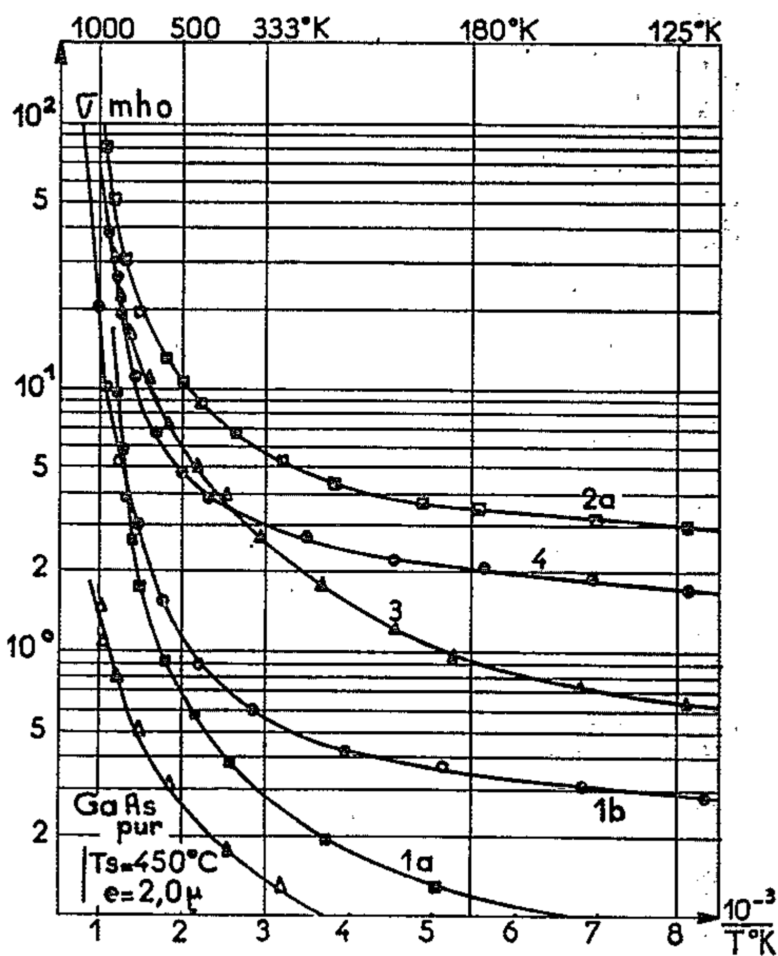


Fig. 2.

de la température pour certaines couches du tableau I, sont représentées par les figures 2, 3 et 4. La technique des mesures a déjà été décrite et ces résultats s'entendent après stabilisation des couches par un recuit

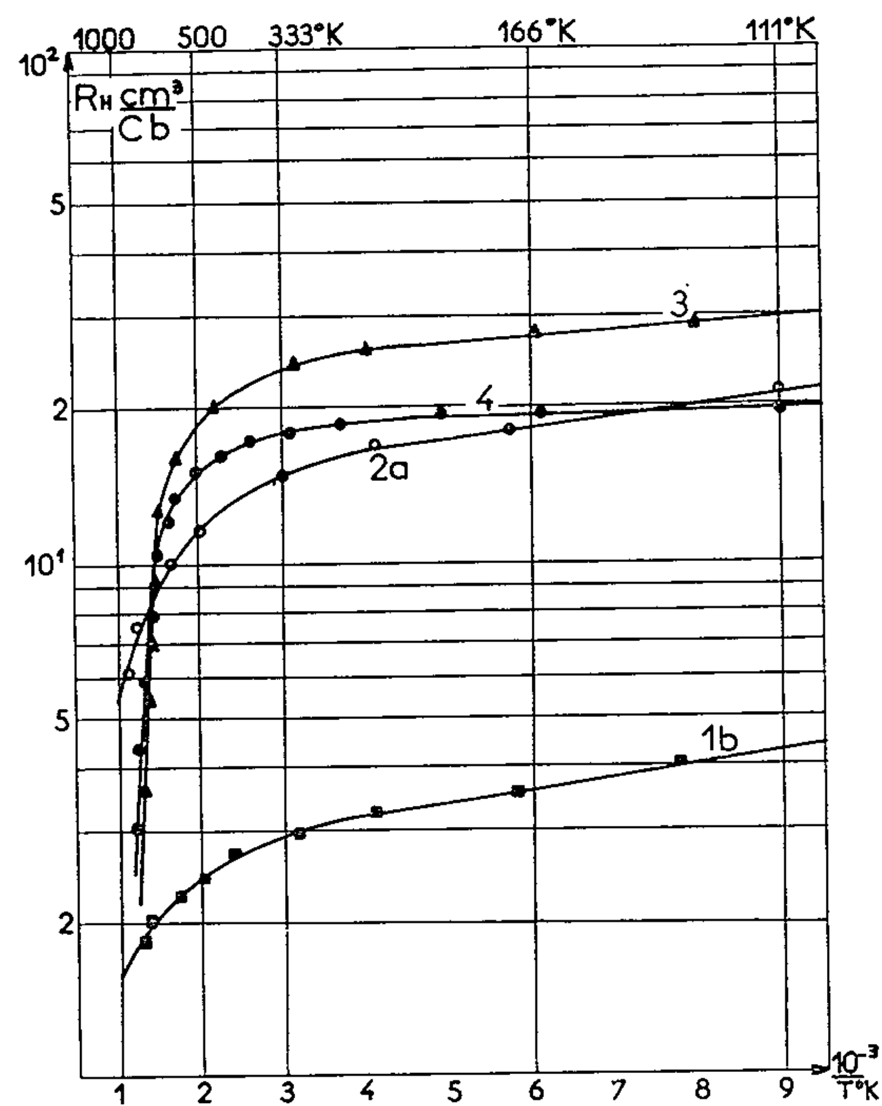


Fig. 3.

prolongé à 400°C, la précision des mesures étant meilleure que 10 % [2].

La variation assez particulière des mobilités en fonction de la température est certainement imputable aux contraintes qui affectent les couches,

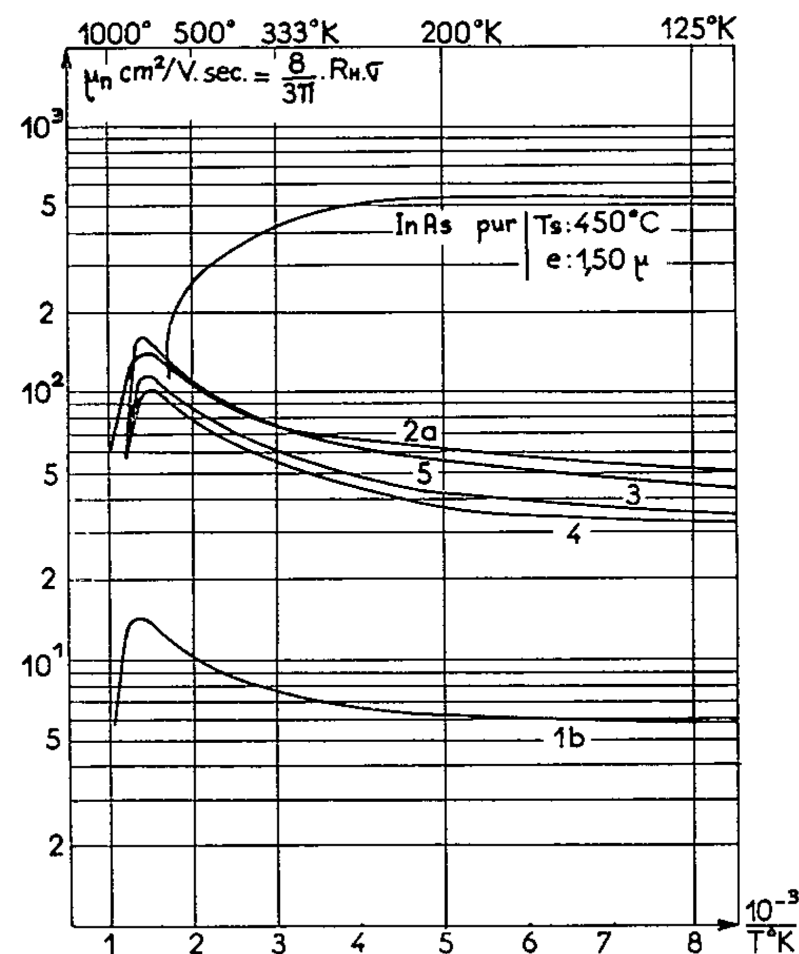


Fig. 4.

contraintes dues essentiellement à la différence des coefficients de dilatation de la couche et du support et qui sont d'autant plus importantes que la température de préparation est plus élevée. Un phénomène semblable avait été observé par Günther et Freller sur des couches minces d'antimoniure d'indium et d'arséniure d'indium (3) et par Duga, Willardson et Beer (4) sur des monocristaux d'antimoniure d'indium soumis à des contraintes mécaniques.

Toutes les couches obtenues sont de type *n* et les mobilités augmentent avec la dimension des cristallites et la teneur en indium.

La largeur de la bande interdite obtenue pour la composition reproductible est de 1,20 eV, ce qui est proche de la valeur admise pour l'arséniure de gallium.

c. Conclusions. — Les valeurs trouvées pour la largeur de la bande interdite et pour les mobilités permettent d'envisager la réalisation d'héliopiles en couches minces. Des essais sont en cours.

(*) Séance du 25 janvier 1965.

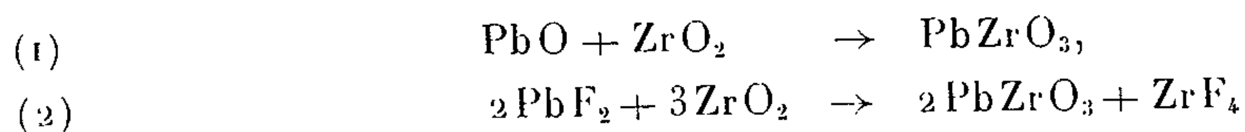
(1) J. J. Loferski, *J. Appl.*, 27, n° 7, 1956, p. 777-784.
(2) S. Martinuzzi, *P. S. U.*, Alger, 8, n° 1, 1962, p. 1-46.
(3) K. G. Günther et H. Freller, *Z. Naturforsch.*, 16 *a*, 1961, p. 279-283.
(4) J. J. Duga, R. K. Willardson et A. C. Beer, *J. Appl. Phys.*, 30, 1959, p. 1798-1803.

(Section État solide de l'Institut d'Études nucléaires, 14, boulevard Franz Fanon, Alger, Algérie.)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Préparation de monocristaux de zircone pure monoclinique.* Note (*) de Mme **Anne-Marie Anthony** et M. **Vutien Loc**, présentée par M. Jean Wyart.

La zircone pure monoclinique est préparée par la méthode des sels fondus : le fluorure de plomb a été sélectionné. L'analyse aux rayons X des cristaux obtenus est en excellente concordance avec la baddeleyite. On n'a pas pu déceler de plomb dans les cristaux (microsonde).

Pour obtenir un monocristal de zircone pure monoclinique, il faut exclure les méthodes de formation à partir de la zircone fondue (3 000° K), car, la zircone, monoclinique à la température ambiante devient vers 1400° K quadratique et cette transformation s'accompagne d'une variation de volume d'environ 7 à 9 %. Il faut donc envisager de préparer la zircone à une température inférieure à 1400°K, si l'on veut éviter les fissures causées par la transformation cristalline. La cristallisation à partir d'un bain de sels fondus nous est apparue intéressante. Cette méthode, qui exige une installation relativement simple, permet la fabrication de cristaux à des températures nettement inférieures à la température de fusion. Son inconvénient est l'interaction possible entre le solvant et le soluté. Aussi le principal critère pour le choix du solvant est l'absence de réaction solvant-soluté. Ayant déjà réalisé des monocristaux d'alumine dans un mélange $PbO\text{-}PbF_2$, nous avons cherché à élaborer des monocristaux de zircone de façon semblable. Des considérations thermodynamiques permettent de prévoir si les réactions suivantes peuvent avoir lieu vers 1000° K.



(1) $$PbO + ZrO_2 \rightarrow PbZrO_3,$$

(2) $$2PbF_2 + 3ZrO_2 \rightarrow 2PbZrO_3 + ZrF_4$$

La variation d'enthalpie libre de la réaction (1) s'écrit

$$\Delta G_1 = \Delta G_1^0 + RT\,\mathrm{Log}\,\frac{a_{PbZrO_3}}{a_{ZrO_2} \cdot a_{PbO}},$$

avec ΔG_T^0 la variation d'enthalpie libre standard à la température T (— 54° K cal/mol à T = 1000° K), a_i, activité des corps en solutions.

La réaction se produit si $\Delta G_1 < 0$.

Comme il s'agit de rechercher le signe de ΔG_1 dans les conditions de l'expérience (températures et concentrations initiales connues) nous pouvons effectuer ce calcul en supposant la solution idéale, c'est-à-dire en remplaçant les activités des corps par leurs concentrations. Nous trouvons qu'à 1000° K et pour des concentrations initiales égales à 20 mol % de ZrO_2 et 80 mol % de PbO, toute la zircone se transforme en zirconate de plomb ($\Delta G_1 < 0$). Par contre, un calcul analogue pour la réaction (2) montre que, dans ces conditions d'expérience, ΔG_2 est largement positif.

C'est ainsi que nous avons été amenés à ne retenir que le fluorure de plomb comme solvant de la zircone. Les proportions de zircone à dissoudre ont été fournies par la connaissance des points de fusion de mélange ZrO_2-PbF_2 à diverses concentrations. Ces points de fusion ont

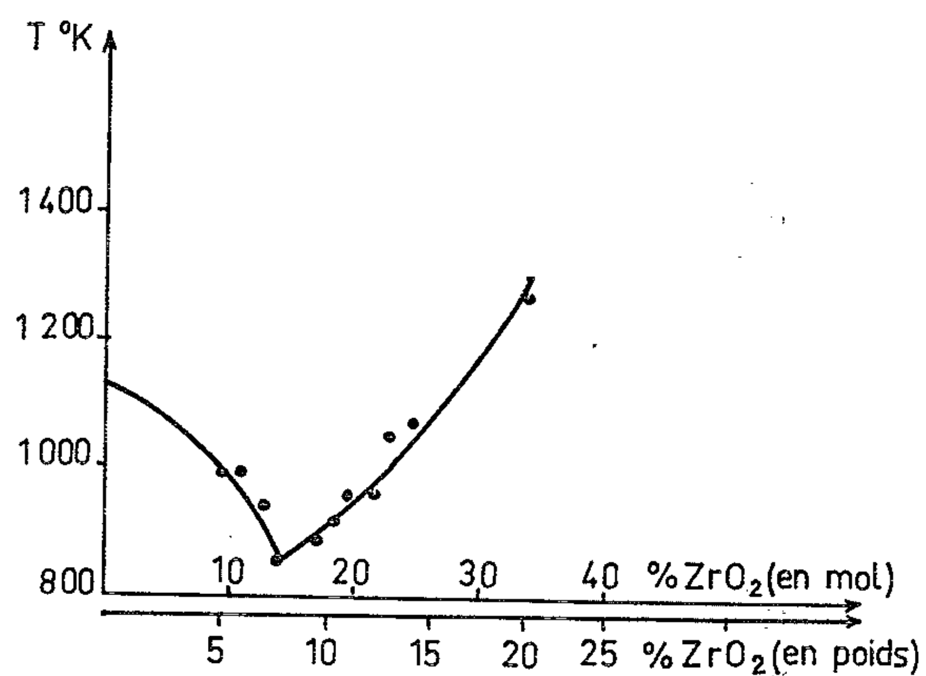


Fig. 1. — Solubilité de la zircone dans le fluorure de plomb.

été déterminés avec M. Makram dans un four à résistance de platine muni d'un microscope (appareil Leitz). On vise la température d'affaissement d'une pastille pressée de ZrO_2-PbF_2 (cylindre de 2×2 mm).

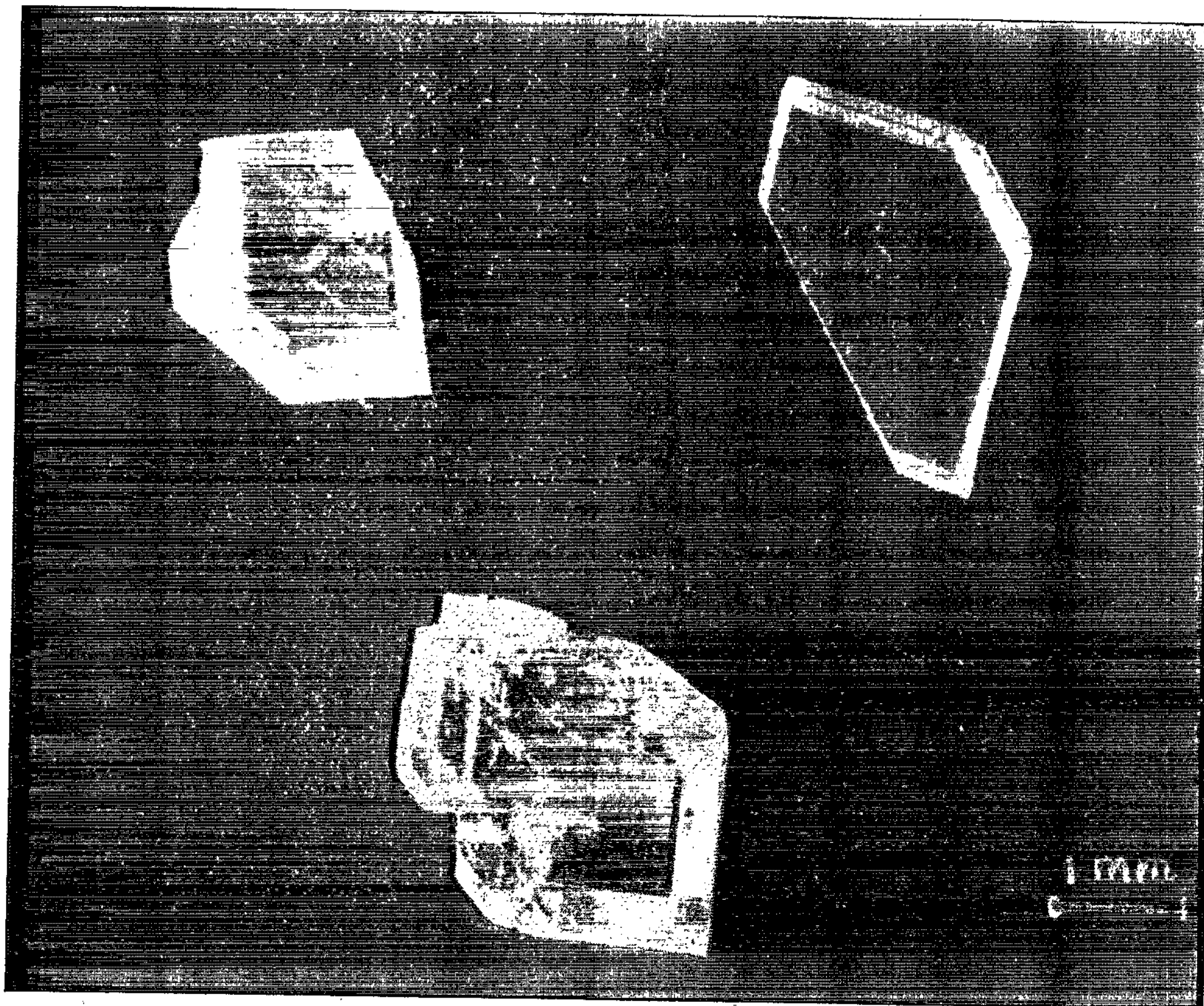


Fig. 2. — Monocristaux de zircone examinés en lumière polarisée ($G \times 15$)

Dans le domaine de température 700-1300° K, la courbe de liquidus est représentée par la figure 1. On remarque un eutectique à 14 mol% de ZrO_2 fondant vers 900° K. La dissolution dans ce domaine de concentration suit la loi de Van't Hoff et l'on trouve une chaleur de dissolution de 4,5° K cal/mol. Nous avons choisi un mélange PbF_2-ZrO_2 à 16 mol % de ZrO_2 (9 % en poids) comme composition initiale.

Dans un creuset de platine pure d'une contenance de 150 cm^3, nous avons placé 200 g de fluorure de plomb et 20 g de zircone déhafniée. Pour assurer la dissolution totale, le creuset est maintenu à 1400° K pendant 4 h. Puis on refroidit lentement 1-2° C/h pendant huit jours. Par fusion ménagée dans un four haute fréquence, la gangue se détache du creuset et les monocristaux obtenus (*fig.* 2) sont nettoyés par attaque à chaud à l'acide nitrique ou à l'acide acétique.

Ils ont des faces très bien définies et atteignant 4,5 mm de long. L'analyse aux rayons X, réalisée par M. Protas du Service de Cristallographie des Laboratoires de Bellevue, donne des valeurs de paramètre en excellent accord avec celles admises pour la zircone monoclinique (fiche ASTM).

	Monocristal ZrO (Å).	Fiche ASTM (Å).
a....................	5,14 ± 0,03	5,14
b....................	5,23 ± 0,03	5,20
c....................	5,32 ± 0,03	5,31
β....................	99° ± 0,5°	99°28′

L'analyse à la spectrographie de flammes et à la microsonde, réalisée en collaboration avec M. Blandin, n'a permis de mettre en évidence ni la présence de plomb ni la présence de platine qui aurait pu s'insérer dans les mailles du réseau (limite de détection, 0,1 %).

Ainsi les monocristaux de zircone monoclinique préparés par cristallisation dans un bain de PbF_2 en fusion apparaissent encore petits mais de grande pureté.

(*) Séance du 25 janvier 1965.

(*Laboratoire des Échanges thermiques,*
1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Effets d'un bombardement électronique sur la surface de cristaux de fluorure de lithium.* Note (*) de MM. **Claude Dupuy**, **Henri Saucier** et **Bernard Schaeffer**, présentée par M. Jean Wyart.

Les cristaux de LiF, placés dans un vide d'environ 10^{-5} torr, ont été bombardés sous une incidence normale par un faisceau d'électrons de 50 kV (intensité du faisceau : 5 μA) pendant un temps t variant de 1 à 15 mn. Pendant le bombardement on observe sur la surface du cristal, au point d'impact, une tache lumineuse [1] circulaire d'environ 1 mm de diamètre; pour $0 < t < 0{,}5$ mn : la tache d'abord verdâtre devient progressivement jaune clair; pour $0{,}5 < t < 3$ mn : au-dessus de la surface du cristal apparaissent des lueurs rouges; pour $3 < t < 10$ mn : les lueurs rouges disparaissent, mais la tache lumineuse jaune persiste; pour $10 < t < 15$ mn : à partir de la tache lumineuse apparaissent à la surface du cristal des raies lumineuses de même couleur dirigées suivant des directions cristallographiques que nous chercherons à préciser tout à l'heure.

En examinant au microscope optique les cristaux après bombardement, on constate que : pour $0 < t < 0{,}5$ mn, on ne voit aucune trace à la surface du cristal; pour $0{,}5 < t < 1$ mn, il apparaît une tache colorée jaunâtre, due certainement à la création de centres de couleur [2]; pour $1 < t < 3$ mn à l'intérieur de la tache, qui est d'autant plus foncée que le temps est plus long, on voit des stries rectilignes très bien marquées; pour $t > 10$ mn, la tache devient très sombre, et les stries précédemment observées sont presque totalement brouillées.

Lorsqu'on examine les stries ($1 < t < 3$ mn) à un grossissement assez fort, environ 850, on constate qu'on a affaire à de véritables sillons (*fig.* 1). Les sillons formés peuvent se recouper l'un l'autre suivant leur âge relatif. Ils confluent pour donner des sillons plus importants. Si l'on effectue alors une attaque par une solution aqueuse de $FeCl_3$ sur la surface bombardée, on constate que les figures de corrosion sont très denses et très petites dans l'impact, très espacées et deux à trois fois plus grosses sur le reste du cristal. Si l'on fait par clivage une coupe perpendiculaire à la face ayant reçu le faisceau, on constate qu'au voisinage de la tache les figures de corrosion sont beaucoup plus fines et beaucoup plus denses que dans le reste du cristal. L'épaisseur de la zone modifiée à l'aplomb du faisceau est d'environ 0,2 mm.

L'étude de la géométrie des « sillons » pour un impact effectué sur une face (001) (*fig.* 2) montre qu'ils sont répartis suivant deux systèmes A et B de droites parallèles se coupant à angle droit ($\alpha = 90° \pm 10'$), le réseau A ayant pour direction $[1\bar{1}0]$ et B [110]. On peut obtenir — difficilement — un clivage suivant (011); un impact effectué sur une face ainsi

obtenue (*fig.* 3) montre que les sillons se répartissent suivant trois systèmes A′, B′, C′ de droites parallèles, la direction A′ étant bissectrice de l'angle α' formé par l'intersection des directions B′ et C′. La mesure de α' donne une valeur de $110 \pm 2^{\circ}$. Les directions de ces réseaux sont pour A′ : $[0\bar{1}1]$, B′ : $[2\bar{1}1]$, C′ : $[21\bar{1}]$. (Ces directions semblent d'ailleurs être également celles des raies lumineuses signalées plus haut, observées pour $10 < t < 15$ mn.)

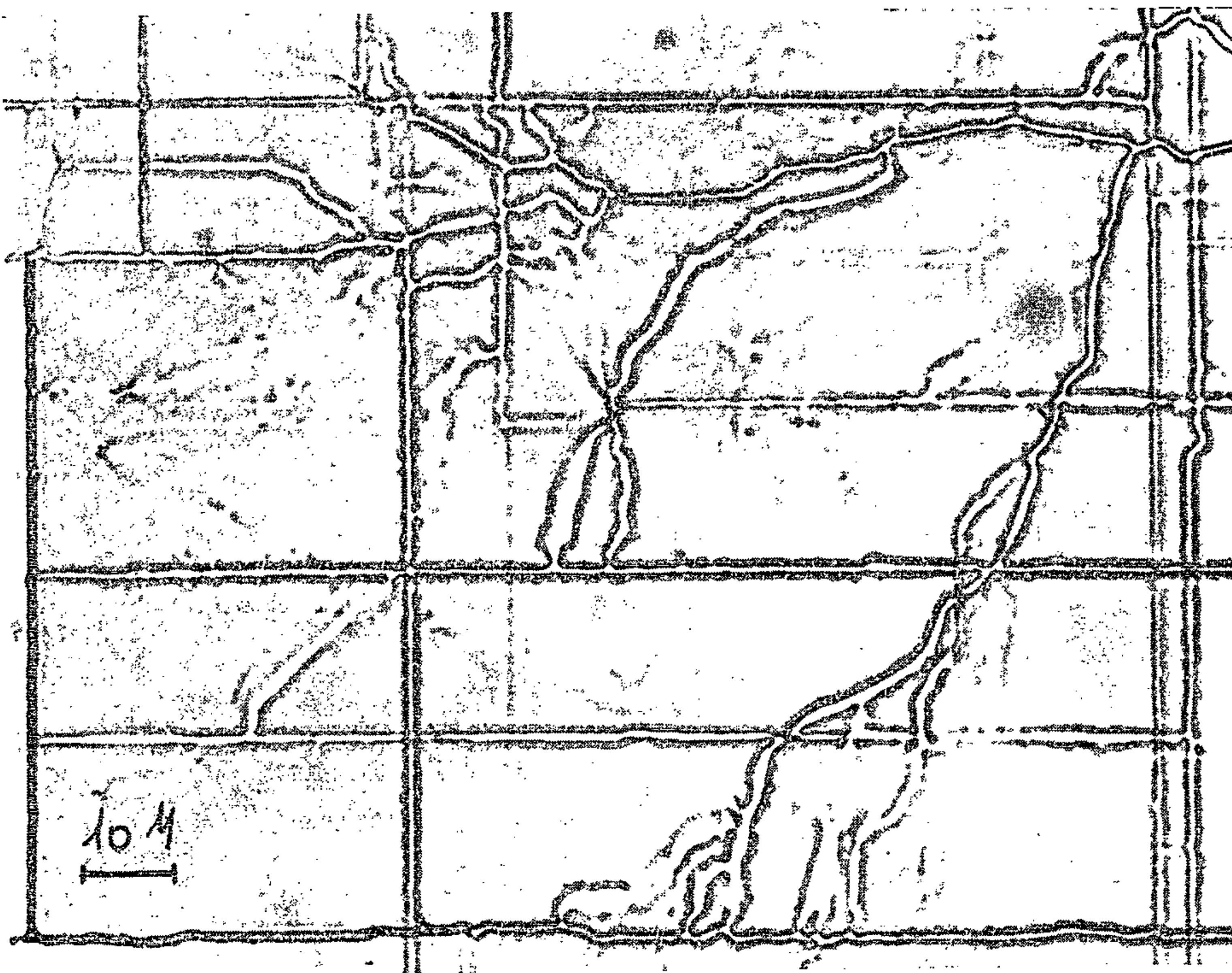


Fig. 1. — Détail des sillons sur (001).

On peut noter que les directions A′, B′, C′ sont celles de rangées portant des ions de même signe; elles correspondent à l'intersection avec le plan d'observation des plans {111} constitués de plans structuraux ne portant que des ions de même signe. Ces sillons n'ont donc aucun lien avec les bandes de glissement, intersection avec le plan de la face étudiée des plans de glissement {110}. L'étude des « rosettes » obtenues par saupoudrage (3) a d'ailleurs confirmé ce résultat. La figure ainsi obtenue sur un plan (011) n'a pas la même orientation cristallographique que les sillons dus à l'impact des électrons; elles peuvent se déduire l'une de l'autre par une rotation de 90°.

En résumé, pour une durée convenable d'irradiation par des électrons de 50 kV, on voit apparaître à la surface du cristal de LiF des phénomènes nouveaux : des sillons se creusent suivant des directions correspondant

à des rangées d'ions tous de même signe. En même temps il semble que des ions Li^+ soient arrachés au cristal (lueurs rouges) et qu'un grand nombre de dislocations se rassemble au point d'impact.

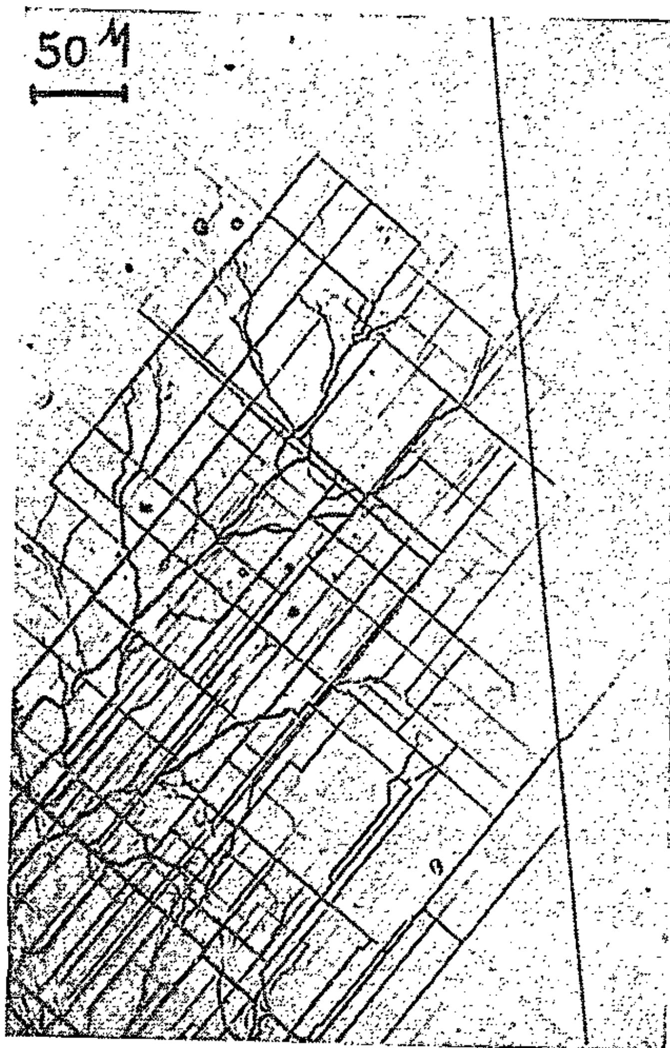


Fig. 2. — Impact sur (001).

Les phénomènes observés sont identiques si l'on opère avec des cristaux de LiF préalablement irradié au ^{60}Co ou préalablement déformés. Par contre

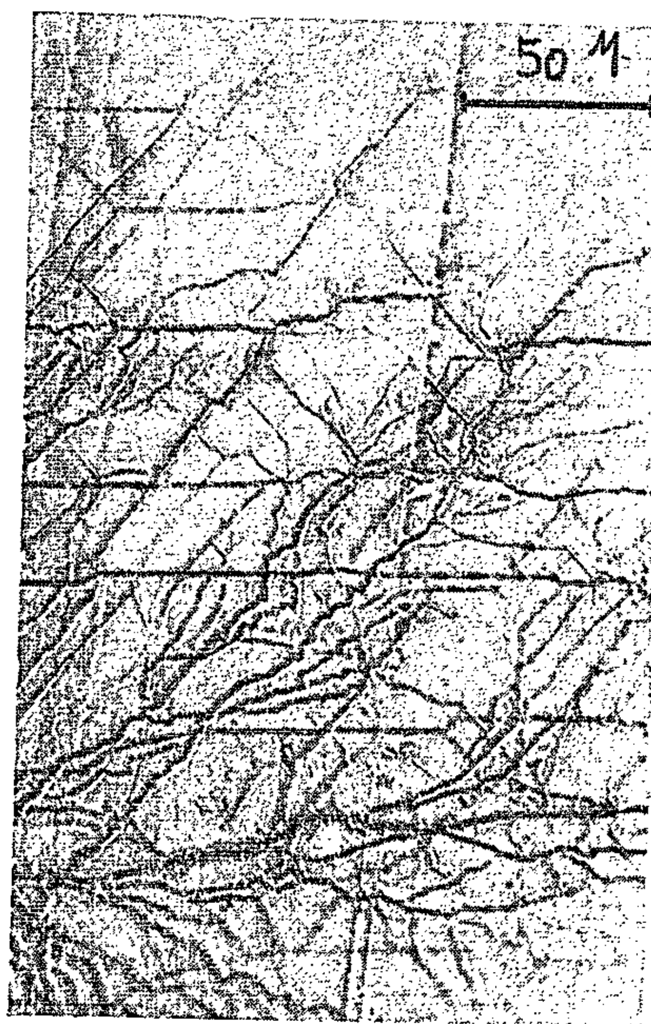


Fig. 3. — Impact sur (011).
Les stries horizontales fortement marquées sont dirigées suivant $[0\bar{1}1]$.

nous n'avons rien observé de comparable sur KBr. Il semble que la grande résistivité électrique superficielle de LiF soit un facteur déterminant. Les échantillons utilisés ont été clivés dans l'air ambiant. Or on sait (4) que, pour les halogénures alcalins, la résistivité superficielle — très grande en milieu anhydre — s'abaisse brusquement à partir d'un certain taux d'humidité de l'atmosphère, qui est variable suivant l'espèce. Dans le cas de LiF, l'humidité de l'atmosphère devait être inférieure à la valeur critique. C'est dans ces conditions de grande résistivité superficielle que l'écoulement des électrons se fait suivant des droites préférentielles et est accompagné de phénomènes d'érosion.

Les observations précédentes sont à rapprocher de celles faites antérieurement, par une méthode dérivée de la xérographie (5). Nous avions constaté que les particules chargées qui se fixent à la surface d'un cristal de LiF déformé laissent apparaître des bandes interdites. Ces bandes sont orientées suivant des directions où les intersections avec la face d'observation — face (001) — des plans de glissement {110} coïncident avec celles des plans {111}. Dans ce cas les charges qui pourraient apparaître en surface, s'écoulent le long des directions privilégiées précédemment observées et la surface du cristal reste neutre; aucune particule ne vient s'y fixer.

(*) Séance du 25 janvier 1965.

(1) M. Curie et C. Curie, *Questions actuelles en luminescence cristalline*, Paris, 1956, p. 75-83.

(2) K. Przibram, *Verfärbung und Lumineszens*, Wien, 1953, p. 9.

(3) J. J. Gilman et W. G. Johnston, *The origin and growth of glide bands in lithium fluoride crystals* (*Dislocations and mechanical properties of crystals*), New-York, 1957.

(4) M. Hucher, A. Oberlin et J. Wyart, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6473.

(5) H. Saucier et C. Dupuy, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1039.

(*Laboratoire de Minéralogie et Pétrographie,*
1, *rue Blessig,*
Faculté des Sciences, Strasbourg, Bas-Rhin.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Dissociation de l'hydrogène dans une source d'hydrogène atomique.* Note (*) de M. **Checkrahamatoula**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. *Introduction.* — Nous avons étudié la dissociation de l'hydrogène par décharge H. F., en vue de réaliser un jet intense d'hydrogène atomique, selon la technique décrite par Keller ([1]). Nous avons pu obtenir un rendement maximal de 83 %, pour une pression d'hydrogène d'environ 0,4 torr; l'intensité du jet est alors de $7{,}3.10^{18}$ paires d'atomes par seconde.

2. *Appareillage.* — La dissociation de l'hydrogène est produite dans un tube cylindrique en verre pyrex, en forme de U; chacune des branches est terminée par une partie renflée où s'effectue l'alimentation en gaz. Les deux branches du tube sont entourées par une canalisation en pyrex où circule l'air (éventuellement l'eau) assurant un refroidissement complet de toute la zone de décharge. Les atomes d'hydrogène produits sortent par une tuyère soudée au milieu du coude du tube à décharge. Au point de jonction de cette tuyère est également soudé un tube de diamètre important permettant les mesures de pression.

La décharge est établie à l'aide de deux électrodes en cuivre placées autour des renflements du tube. Ces électrodes sont alimentées par un générateur H. F. de puissance nominale 1 kW, fonctionnant à une fréquence voisine de 20 MHz; comme elles sont extérieures au tube, la pulvérisation du métal, qui risquerait de polluer l'hydrogène et d'entraîner une forte recombinaison des atomes sur les parois, est ainsi éliminée.

La pression de l'hydrogène moléculaire est mesurée par une jauge de Pirani et son débit par un débitmètre de précision du type rotamètre. Le flux d'hydrogène atomique sortant de la tuyère est déterminé par la chaleur de recombinaison développée sur un calorimètre. Celui-ci est formé d'un entonnoir profond, en cuivre électrolytique, placé en face du canal de sortie du gaz dissocié. Un réservoir en cuivre, parcouru par un courant d'eau, entoure le cône de l'entonnoir; deux thermocouples permettent de mesurer à chaque instant, la température de l'eau à l'entrée et à la sortie du réservoir. Le débit d'eau est mesuré à l'aide d'un débitmètre du type rotamètre. La recombinaison est pratiquement totale sur du cuivre préalablement décapé à l'acide nitrique.

La précision de mesures sur le taux de dissociation est estimée à 5 % environ.

3. *Résultat et discussion.* — On définit le taux de dissociation η comme étant le rapport du flux d'hydrogène atomique sortant à celui de l'hydrogène moléculaire injecté dans la source. Une théorie approchée de la

décharge, que nous avons pu établir, donne pour η l'expression suivante :

$$\eta = \frac{L_1^2}{L_1^2 + L_2^2}\left[1 - \frac{\beta e^{\alpha l} - (2\alpha - k)\operatorname{sh}\beta l}{\beta ch\beta l - (\alpha - k)\operatorname{sh}\beta l}\right]$$

où l est la longueur de chaque branche du tube à décharge; les coefficients L_1, L_2, α, β et k sont des fonctions des paramètres suivants :

R, rayon intérieur du tube;

γ, coefficient de recombinaison de l'hydrogène atomique sur le pyrex;

S, flux de puissance H. F. dans la décharge;

P, pression du gaz dans le tube;

T, température du gaz.

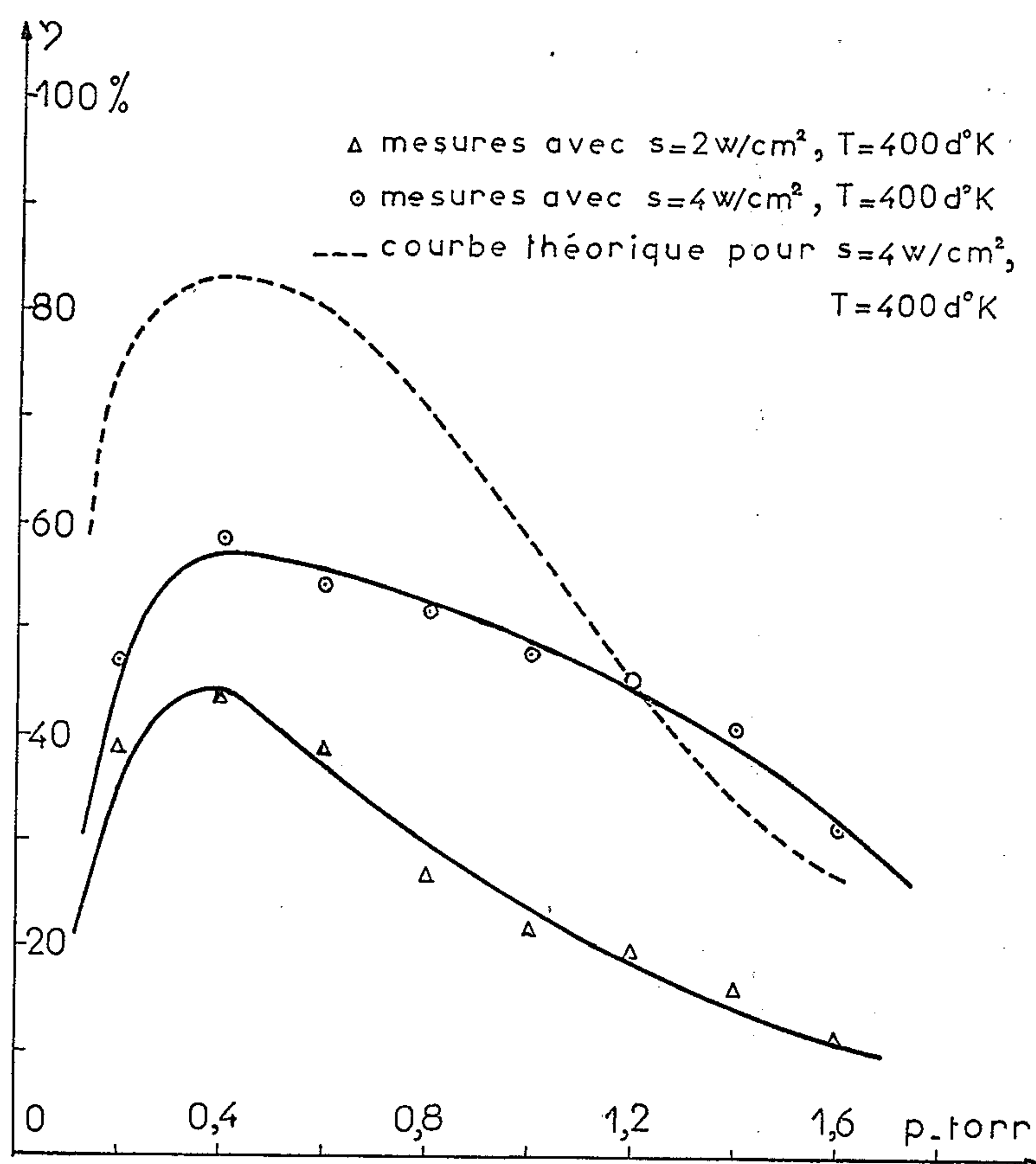


Fig. 1. — Influence de la puissance sur le taux de dissociation.

L'expression précédente montre que même pour l infini η resterait inférieur à l'unité, car le deuxième terme de l'expression figurant dans la parenthèse est toujours positif. Aussi n'avons-nous pas étudié l'influence de l et R sur η. Nous avons pris $l = 15$ cm, $R = 0,5$ cm, en nous inspirant de quelques publications relatives à de telles sources [(1), (2)]. Nous avons effectué les mesures de η en fonction de P, en prenant S, γ, et T comme paramètres.

La figure 1 représente les courbes expérimentales obtenues ainsi qu'une courbe théorique calculée à l'aide de la formule donnée plus haut. L'accord entre les valeurs théoriques et expérimentales est imparfait, cela provient probablement du fait que notre théorie a exigé certaines hypothèses simplificatrices. Aussi faudra-t-il apporter plus de précision à l'évaluation des différents facteurs qui entrent en jeu dans cette théorie de manière à mieux l'adapter à la réalité. Toutefois, l'allure des courbes est identique : le maximum est obtenu dans tous les cas pour P = 0,4 torr, ce qui constitue un résultat encourageant.

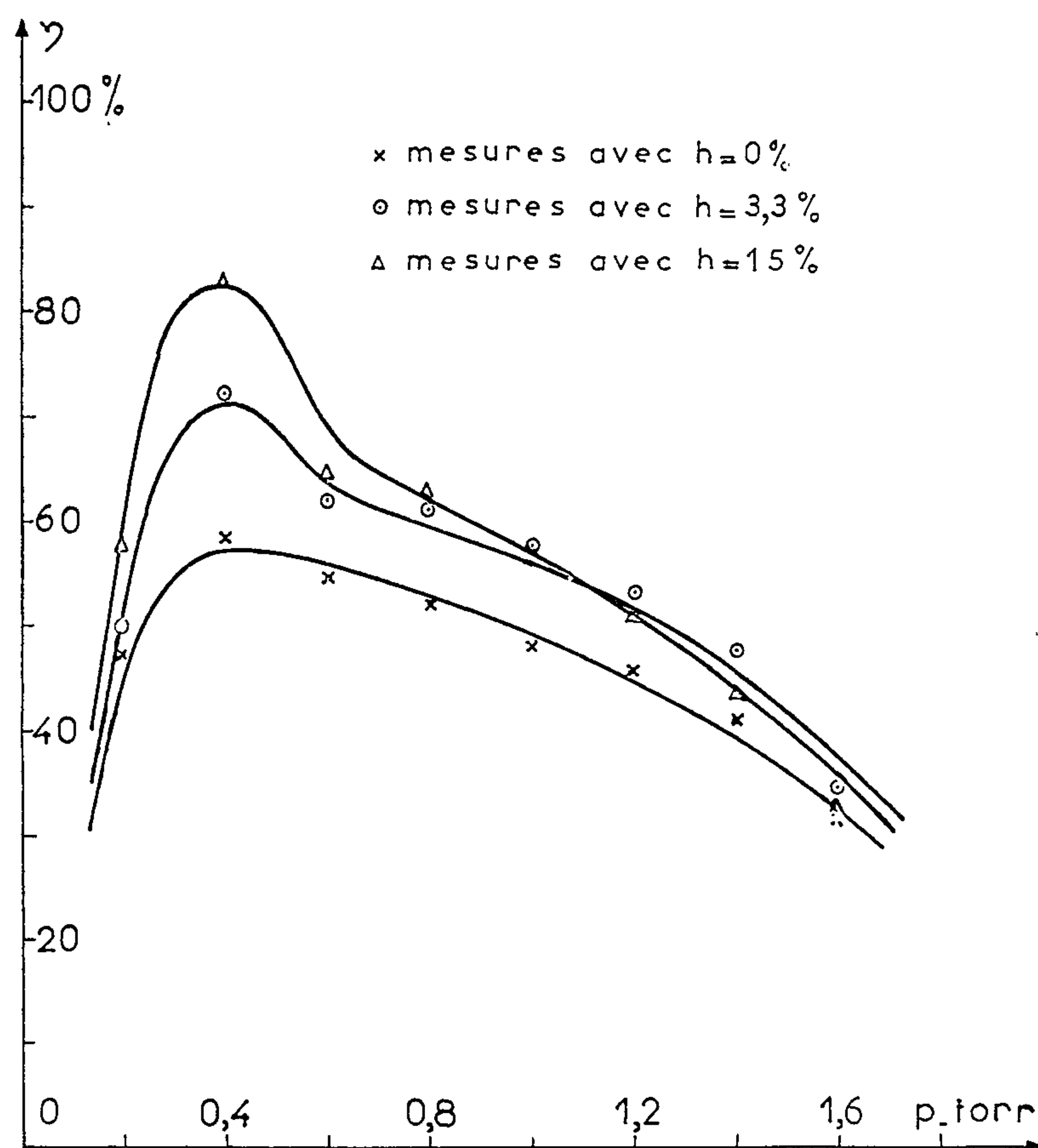


Fig. 2. — Influence de la teneur en eau sur le taux de dissociation.

Les courbes expérimentales de la figure 1 montrent l'influence de la puissance H. F. dans la décharge sur le taux de dissociation : η augmente avec S. Au fur et à mesure qu'on augmente la puissance, le taux augmente aussi, mais de moins en moins vite, car le verre s'échauffe progressivement et il devient de plus en plus difficile de maintenir la température constante, dans toute la décharge. Enfin, à très forte puissance, le verre se ramollit et s'écrase sous l'action de la pression atmosphérique.

L'état de propreté des parois influe beaucoup sur le rendement; la moindre négligence dans le nettoyage favorise la recombinaison sur la

paroi de verre et présente ainsi une action défavorable. Différents acides ont été utilisés à cet effet : le nettoyage à l'acide nitrique suivi d'un bain prolongé dans un mélange sulfo-chromique saturé, puis d'un rinçage à l'eau distillée semble donner le meilleur résultat. Les expériences ont été réalisées avec de l'hydrogène sec; les rendements maximaux η_M obtenus pour différents nettoyages sont les suivants : acide nitrique seul, $\eta_M = 17\,\%$; acide fluorhydrique, $\eta_M = 36\,\%$; acide nitrique suivi de mélange sulfo-chromique, $\eta_M = 59\,\%$.

Le revêtement de la paroi du tube au moyen de matières non réactives, comme le téflon [3], peut améliorer le rendement en diminuant sensiblement la recombinaison superficielle. Mais la réalisation d'un tel revêtement dans un tube de faible diamètre et de forme compliquée est très délicate. Nous avons préféré étudier l'influence d'un revêtement d'eau. Après barbotage dans l'eau distillée à l'entrée du tube, l'hydrogène est injecté avec un certain pourcentage h en vapeur d'eau; celle-ci se dépose par adsorption sur la paroi du tube [4]. Pour fixer h il suffit de régler, à l'aide d'un thermostat, la température de l'eau à une valeur donnée : on fixe ainsi la pression partielle de sa vapeur dans le gaz. Des séries de mesures ont été effectuées avec $S = 4\,\text{W/cm}^2$ et $T = 400°\text{K}$, pour différentes valeurs de h. Les courbes correspondantes sont représentées sur la figure 2. Le résultat est encourageant : un degré d'humidité de quelques pour-cent donne un accroissement substantiel du taux de dissociation η, sans difficulté technique particulière.

(*) Séance du 18 janvier 1965.

(1) R. Keller et coll., Rapport C. E. R. N. 60-2.
(2) R. Beurthey et coll., *Nuovo Cimento*, série X, suppl. nº 2, 19, 1961, p. 207-220.
(3) E. R. Collins et coll., *Nuclear Inst. and Meth.*, 25, 1963, p. 67-76.
(4) H. G. Poole, *Proc. Roy. Soc.*, série A, 163, 1937, p. 404-454.

(*Institut d'Électronique, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude du système phénol ordinaire-phénate de potassium* Note (*) de Mlle **Marie-Françoise Berny** et M. **Robert Perrin**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans cette étude, nous avons déterminé le diagramme binaire phénol ordinaire-phénate de potassium. Nous avons ainsi mis en évidence l'existence des composés définis C_6H_5OK, $3C_6H_5OH$ et C_6H_5OK, $2C_6H_5OH$ et des eutectiques de compositions C_6H_5OK, C_6H_5OH et, approximativement, C_6H_5OK, $20C_6H_5OH$. Les conditions de formation, la préparation et les points de fusion du phénate de potassium et des deux composés définis sont précisés. Les spectres de diffraction X et infrarouges sont donnés ou étudiés pour le phénol ordinaire et les substances précédentes.

Nous avons remarqué que les phénates alcalins bien qu'utilisés dans l'industrie et particulièrement réactifs, étaient assez mal connus. Nous avons de ce fait entrepris leur étude. Nous exposons tout d'abord comment nous avons préparé le phénate de potassium et les composés qu'il forme avec le phénol ordinaire.

Nous avons préparé le phénate de potassium par la méthode de de Forcrand (1); nous avons fait agir une solution exactement titrée d'éthylate de potassium dans de l'alcool anhydre sur la quantité équivalente de phénol. L'élimination de l'alcool est réalisée par distillation sous vide. Par broyages successifs, à froid, dans une boîte à gants et extraction des traces de solvant sous vide, nous avons obtenu finalement une fine poudre parfaitement blanche. Le dosage acidimétrique du potassium donne $29,60 \pm 0,07$ % pour la valeur théorique de 29,54 %. Nous avons obtenu pour point de fusion : 290 ± 1°C alors que Meldrum et Patel (2) donnent 103-104°C. Ces auteurs n'avaient donc pas préparé ce phénate à l'état pur. Ils opéraient d'ailleurs avec des solutions aqueuses de potasse.

Le composé C_6H_5OK, $3C_6H_5OH$, déjà mentionné dans la littérature, peut être obtenu en ajoutant du potassium à une solution benzénique de phénol. Les fines aiguilles que nous avons séparées par filtration et maintenues sous vide dynamique pendant un certain temps pour éliminer le benzène, correspondent au composé C_6H_5OK, $3C_6H_5OH$ comme le montre le dosage acidimétrique (% K : trouvé, $9,42 \pm 0,1$; théorique, 9,42). Le point de fusion trouvé, 135 ± 2°C, est plus proche de celui donné par Meyer (3), 114°C, que de celui donné par Gentsch (4), 106-108°C, bien que supérieur aux deux.

Nous avons réussi d'autre part à préparer le composé C_6H_5OK, $2C_6H_5OH$ qui est équivalent au composé C_6H_5ONa, $2C_6H_5OH$ signalé par Gentsch (4). C_6H_5OK, $2C_6H_5OH$ s'obtient par addition de potassium à une solution benzénique de phénol dans des proportions bien définies : 1 at-g de potassium pour 4 moles de phénol dans 2 l de benzène. La solution est chauffée à reflux pendant 30 mn environ. Il apparaît de longues aiguilles blanches

bien séparées et cristallisées. Le dosage acidimétrique de la substance obtenue, après filtration et élimination des traces de benzène sous vide, montre que sa formule est : C_6H_5OK, $2C_6H_5OH$ (% K : trouvé, 12,18 ± 0,03; théorique, 12,18). Ce composé est stable et fond à 142 ± 1°C.

Les spectres de diffraction X ([5]) du phénol ordinaire, du phénate de potassium et des deux composés précédents ont été obtenus en plaçant ces substances dans des tubes de Lindemann. Nous avons employé une chambre de Debye-Scherrer de 57,3 mm de diamètre et le rayonnement K_α du cuivre. Nous donnons dans le tableau I les distances réticulaires obtenues. Dans le cas du phénate de potassium les distances sont voisines de celles données par la fiche A. S. T. M. n° 1.0005.

TABLEAU I.

Distances réticulaires (en angströms).

(TF, très forte; F, forte; M, moyenne; f, faible; tf, très faible.)

C_6H_5OH.		C_6H_5OK.		C_6H_5OK, $3C_6H_5OH$.		C_6H_5OK, $2C_6H_5OH$.	
f........	9,8	f........	6,1	tf........	6,3	f........	7,6
f........	8,7	f........	5,3	M.......	5,1	f........	6,1
f........	5,9	M.......	4,6	TF......	4,6	f........	5,1
F.......	4,9	TF......	4,26	tf........	4,32	TF......	4,7
F.......	4,32	f........	3,63	f........	3,94	M.......	4,27
F.......	3,86	f........	3,36	tf........	3,70	M.......	3,74
F.......	3,55	F........	3,02	tf........	3,49	M.......	3,55
F.......	3,24	f........	2,83	f........	3,36	F........	3,22
M.......	2,97	f........	2,52	M.......	3,18	F........	3,07
f........	2,71	M.......	2,22	f........	2,97	f........	2,88
f........	2,56	f........	2,10	M.......	2,88	f........	2,69
TF......	2,49	f........	2,01	f........	2,71	M.......	2,56
M.......	2,10			f........	2,56	tf.......	2,27
M.......	1,95			f........	2,27	f........	2,21
f........	1,85			f........	2,14	f........	2,07
M.......	1,66					f........	1,83
f........	1,56					f........	1,18
f........	1,47						
f........	1,35						
f........	1,27						

Les spectres infrarouges dans KBr des composés C_6H_5OK, $3C_6H_5OH$ et C_6H_5OK, $2C_6H_5OH$, obtenus avec un spectromètre Perkin-Elmer modèle 337, font apparaître entre 400 et 700 cm^{-1} les bandes d'absorption suivantes, absentes sur les spectres du phénol ordinaire et du phénate de potassium : 470-472, 551-554 et 613-618 cm^{-1}. Nous avons observé de plus que les bandes d'absorption du phénol à 750 cm^{-1} et du phénate de potassium à 769 cm^{-1} se retrouvent toutes les deux sur les spectres des composés cités.

Nous avons enfin effectué, sous azote, l'analyse thermique du système binaire phénol ordinaire-phénate de potassium et nous avons obtenu le diagramme représenté sur la figure. Celui-ci met en évidence l'existence de deux eutectiques l'un pour la composition approximative C_6H_5OK, $20C_6H_5OH$, l'autre pour C_6H_5OK, C_6H_5OH et de deux composés, l'un C_6H_5OK, $3C_6H_5OH$ à point de fusion incongruent et l'autre C_6H_5OK, $2C_6H_5OH$, stable.

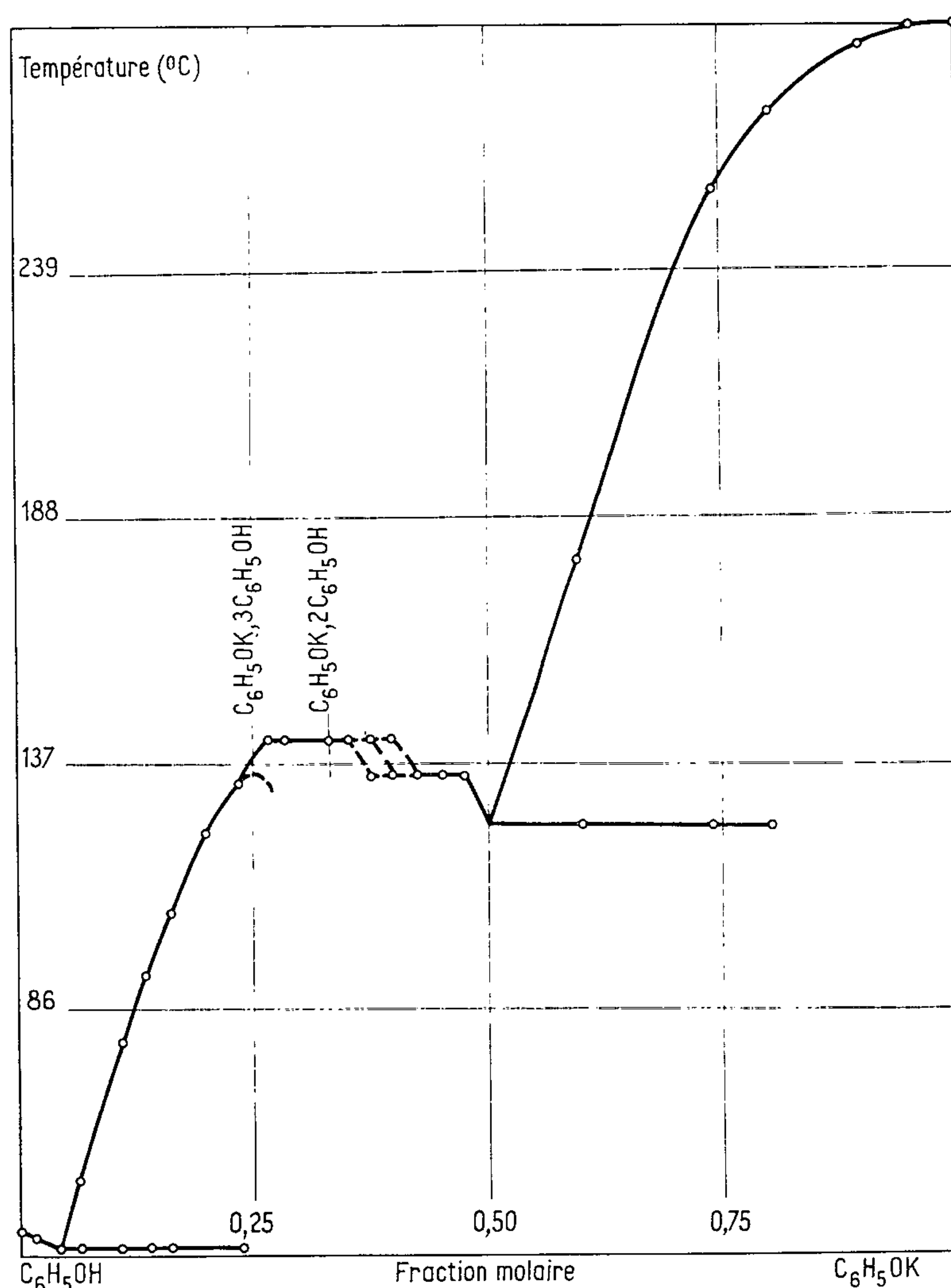


Diagramme binaire phénol ordinaire-phénate de potassium.

Nous avons noté que pour des concentrations en phénate supérieures à 35 % et inférieures à 40 %, le liquide laisse déposer tantôt des cristaux du composé C_6H_5OK, $3C_6H_5OH$, tantôt des cristaux du composé C_6H_5OK, $2C_6H_5OH$. En revanche, pour une concentration en phénate inférieure à 22,5 % il ne se dépose que des cristaux du composé C_6H_5OK, $3C_6H_5OH$. Enfin, entre 40 et 50 % apparaît comme l'a confirmé l'analyse X, le

composé C_6H_5OK, $3C_6H_5OH$. Donc en présence de phénate de potassium le composé C_6H_5OK, $2C_6H_5OH$ n'est plus stable et conduit au composé C_6H_5OK, $3C_6H_5OH$.

(*) Séance du 4 janvier 1965.

(1) DE FORCRAND, *Ann. Chim. Phys.*, 30, 1893, p. 60.

(2) A. N. MELDRUM et M. M. PATEL, *J. Indian Chem. Soc.*, 5, 1928, p. 91.

(3) H. MEYER, *Z. anal. Chem.*, 64, 1924, p. 72.

(4) C. GENTSCH, *Chem. Zbl.*, 1, 1905, p. 313.

(5) Cette partie de notre travail a été effectuée au laboratoire de Minéralogie théorique et appliquée de la Faculté des Sciences de Lyon sous la direction de M. P. Michel et de Mme M. Perrin.

(*Laboratoire de Chimie générale II,*
Faculté des Sciences, 1, rue Raulin, Lyon, 7e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude, par spectroscopie infrarouge, des liaisons hydrogène intramoléculaires, dans quelques acétal-alcools.* Note (*) de MM. CLAUDE QUIVORON et JEAN NÉEL, présentée par M. Georges Champetier.

En solution très diluée dans le tétrachlorure de carbone, la plupart des acétal-alcools étudiés présentent trois conformations différentes. Dans l'une d'elles la fonction hydroxyle est libre; les deux autres correspondent à deux structures cyclisées par formation d'une liaison hydrogène intramoléculaire. On a pu reconnaître la nature des formes liées, mais il n'a pas été possible de mesurer les grandeurs thermodynamiques caractéristiques des équilibres de chélation sauf dans le cas très favorable de l'(α-tétrahydropyrannyloxy)-3 propanol-1.

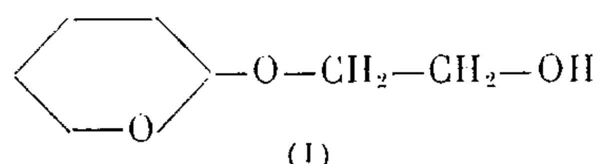
1. *Introduction.* — Dans des Notes précédentes, nous avons décrit (1) le caractère accepteur de proton de plusieurs éthers, acétals, éther-acétals et diacétals. Ce travail a été poursuivi par l'étude des liaisons hydrogène intramoléculaires qui se manifestent dans des structures qui contiennent simultanément une fonction acétal et un groupe hydroxyle.

Les spectres infrarouges des acétal-alcools obtenus avec des solutions très diluées dans le tétrachlorure de carbone présentent, dans l'intervalle compris entre 3 400 et 3 650 cm^{-1}, plusieurs bandes attribuées aux vibrations de valence des liaisons O—H. La bande de plus haute fréquence ν_{O-H} est due à l'oscillateur libre; les bandes de fréquences inférieures ν'_{OH} caractérisent le même vibrateur OH engagé dans différentes liaisons hydrogène intramoléculaires. La position relative de ces maximums est habituellement décrite par la différence $\Delta\nu = \nu_{OH} - \nu'_{OH}$.

Dans le cas où l'intensité de l'absorption due aux hydroxyles libres est mesurable et si la grandeur $\Delta\nu$ n'est pas trop faible, on peut déterminer les grandeurs thermodynamiques caractéristiques de l'équilibre forme libre—forme liée en attribuant à l'oscillateur OH libre un coefficient d'absorption intégrée égal à celui d'un monoalcool de structure très voisine.

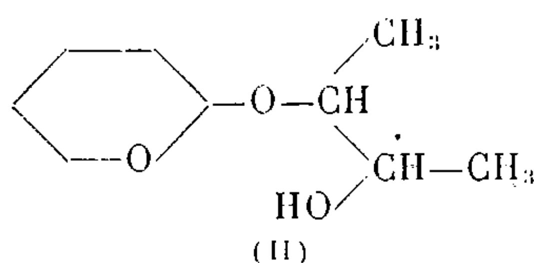
2. *Nature des acétal-alcools étudiés.* — Les produits ont été préparés par addition, en milieu acide, du dihydropyranne (DHP) sur un diol en excès.

(I). (α-tétrahydropyrannyloxy)-2 éthanol :



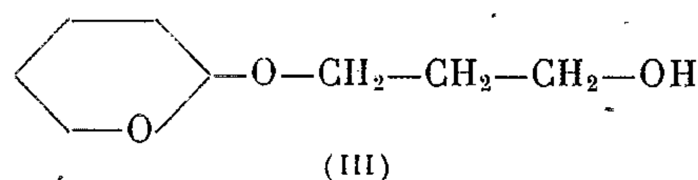
DHP + glycol; $\acute{E}_{0,7}$ 76,5 — 77°C.

(II) (α-tétrahydropyrannyloxy)-3 butanol-2 :



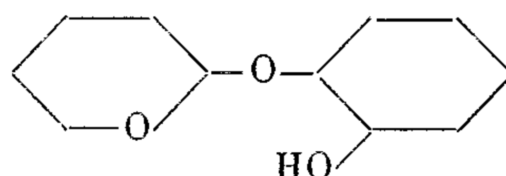
DHP + butanediol-2.3 (*d-l*, méso); $\acute{E}_{0,6}$ 76,5 — 77°C.

(III) (α-tétrahydropyrannyloxy)-3 propanol-1 :



DHP + propanediol-1.3; $É_{0,09}$ 61°C.

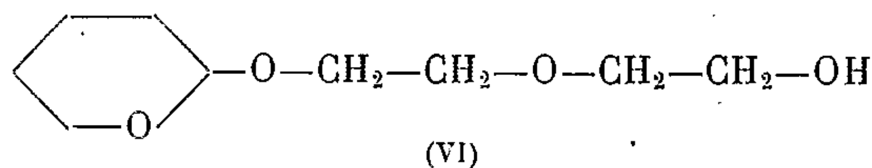
(IV) (α-tétrahydropyrannyloxy)-2 cyclohexanol *cis* (IV) et *trans* (V) :



DHP + cyclohexanediol-1.2 *cis*; $É_{0,08}$ 69°C.

DHP + cyclohexanediol-1.2 *trans*; $É_{0,15}$ 79-80°C.

(V) (α-tétrahydropyrannyloxy)-2 éthoxy-2 éthanol :



DHP + diéthylèneglycol; $É_{0,75}$ 115°C.

3. *Étude des liaisons hydrogène intramoléculaires.* — Nous avons examiné des solutions de ces divers composés dans le tétrachlorure de carbone pour des concentrations voisines de 5.10^{-3} mole.l^{-1}. Les résultats obtenus à 20°C sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Grandeur mesurée.	Acétal-alcool. (I).	(II).	(III).	(IV).	(V).	(VI).
Fréquences (cm^{-1}).	3 640 (*) (épaulement)	3 633 (*) (épaulement)	3 641	3 633 (*) (épaulement)	3 633 (*) (épaulement)	3 640 (*) (épaulement)
	3 611	3 592	3 548	3 592	3 600	3 608
	3 452	3 444	-	3 435	3 433	3 483
Δν (cm^{-1}).........	29	41	93	41	33	32
	188	189	-	198	200	157
$\nu^{\frac{1}{2}}$ (**) (cm^{-1}).....	28	37	69	42	37	35
	100	111	-	131	136	115

(*) Les valeurs 3 640 et 3 633 cm^{-1} sont les valeurs généralement attribuées aux vibrations O—H libres des fonctions alcool primaire et secondaire.

(**) $\nu^{\frac{1}{2}}$ représente les largeurs des bandes O—H liés à densité optique moitié.

A l'exception du produit (III), les spectres infrarouges présentent des bandes OH libres très faibles qui ne permettent pas d'étudier quantitativement les équilibres entre formes ouverte et cycliques.

Dans le cas de (III) au contraire, nous avons pu mesurer les grandeurs $K_{20°C}$, ΔH, ΔG et ΔS antérieurement définies (1) en choisissant comme coefficient d'absorption intégrée de l'oscillateur O—H libre la

valeur qui caractérise ce vibrateur dans le cyclohexyl-3 propanol-1 ($B_{20^\circ C} = 6{,}4 . 10^3$ l.mole^{-1}.cm^{-2}). On trouve alors

$$\text{Composé (III)} \left\{ \begin{array}{ll} K_{20^\circ C} = & 0{,}96 \pm 0{,}05, \\ \Delta H = & -2{,}2 \pm 0{,}4 \text{ kcal.mole}^{-1}, \\ \Delta G = & +24 \text{ cal.mole}^{-1}, \\ \Delta S = & -7{,}5 \text{ cal.mole}^{-1}.\text{degré}^{-1}. \end{array} \right.$$

4. *Interprétation et conclusions.* — Le rapprochement entre nos observations (tableau I) et les données bibliographiques relatives aux hydroxy-éthers de formule générale CH_3—O—$(CH_2)_n$—OH ([3]) nous a conduit aux conclusions suivantes :

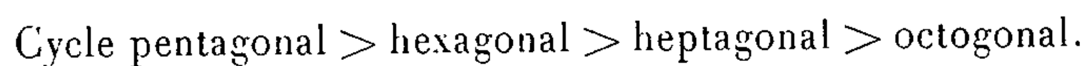
— Les valeurs de $\Delta\nu$ de 29 et 188 cm^{-1} montrent, dans le cas du composé (I), l'existence simultanée des formes cycliques pentagonale et heptagonale.

Il en est de même pour (II), (IV) et (V). Pour les quatre modèles, les densités optiques des deux bandes OH liées sont sensiblement égales.

— La valeur unique de $\Delta\nu$ trouvée dans le cas de (III) est caractéristique d'un cycle de chélation hexagonal où le rôle d'accepteur de proton est tenu par l'oxygène qui est situé en dehors du noyau pyrannique et dont la basicité intrinsèque est pourtant la plus faible ([1]). Les grandeurs thermodynamiques mesurées sont en bon accord avec celles qui décrivent l'état de chélation du propanediol-1.3 ([4]) et du méthoxy-3 propanol-1 ([3]).

— Le produit (VI) est le siège d'un équilibre entre deux conformations cycliques respectivement pentagonale ($\Delta\nu = 32$ cm^{-1}) et octogonale ($\Delta\nu = 157$ cm^{-1}).

— Il est enfin vraisemblable que la stabilité thermodynamique des divers cycles de chélation augmente dans l'ordre :


Cycle pentagonal > hexagonal > heptagonal > octogonal.

(*) Séance du 25 janvier 1965.

([1]) C. Quivoron et J. Néel, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1845 et 260, 1965, p. 876.

([2]) R. Paul, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 5, 1934, p. 971; *Comptes rendus*, 197, 1933, p. 1652; P. Corbet, *Thèse Ingénieur-Docteur*, Lyon, n° 103, 1959.

([3]) L. P. Kuhn et R. A. Wires, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 2161.

([4]) H. Buc, *Ann. Chim.*, 8, 1963, p. 409.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire de l'École Supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris, 5e*
et *Laboratoire de Chimie industrielle organique, Faculté des Sciences de Nancy, 1, rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Inhibition de la sorption de brome dans les pyrocarbones borés.* Note (*) de MM. **Robert Gremion, Francis Tombrel, Jacques Maire** et **Jacques Méring**, présentée par M. Jean Wyart.

La substitution de petites quantités de bore dans la structure du carbone produit l'inhibition du phénomène de sorption lamellaire de brome.

Dans l'ensemble des corps formant des composés lamellaires avec le carbone, le brome occupe une position spéciale due à la valeur critique de son affinité électronique.

Alors que le potassium forme des composés lamellaires avec les carbones graphitables, graphités ou non ([1]), et que la formation de complexes au bisulfate se produit également pour tous ces carbones ([2]), la fixation de brome ne s'observe que pour les carbones ayant subi un début de graphitation au cours d'un chauffage à une température supérieure à 1700°C.

On peut supposer que dans les carbones n'ayant pas subi ce traitement, c'est-à-dire chauffés à des températures comprises entre 1000 et 1700°C, le niveau de Fermi est trop bas pour permettre la fixation d'un accepteur tel que le brome ([3]).

Il est donc intéressant de voir si l'on peut atténuer ou supprimer l'affinité du brome pour les carbones, en abaissant le niveau de Fermi par une contamination par le bore ([4]).

Cet effet ne peut être obtenu qu'avec un carbone contenant du bore comme impureté de substitution; le déficit d'électrons introduit alors par le bore se traduit par la création de trous dans la bande de valence.

Une des plus grandes difficultés réside dans la formation de ces substitutions : en effet, il peut y avoir ségrégation au moins partielle du bore à l'extérieur des couches de carbone.

Il semble qu'on ait le maximum de chance de réussite de formation de carbone boré en opérant par copyrolyse.

Le pyrocarbone non contaminé au bore est préparé par dissociation du méthane sous une pression de 500 pascals à 2100 ± 50°C sur un support en graphite. Son taux de cendre est inférieur à 20.10^{-6}.

Le pyrocarbone contaminé par le bore a été préparé dans le même réacteur et dans les mêmes conditions de pression et de température. La concentration en bore de la phase gazeuse était réglée par le barbotage du méthane dans un bain à température constante, contenant un composé volatil du bore.

Six échantillons préparés dans les mêmes conditions ont à peu près le même taux d'ordre cristallin $P_1 = g^2 (0,1 < P_1 < 0,3)$ ([5]) et ont un taux de bore croissant de 0 à 1 %.

Le paramètre g^2 peut donc être éliminé en première approximation dans la comparaison des différents échantillons.

Le pyrocarbone non boré possède déjà une affinité pour le brome supérieure à celle du graphite ([6]).

Le taux de bore introduit dans les échantillons a été analysé par la méthode suivante :

Le pyrocarbone boré est broyé et mélangé avec de la chaux. Il est calciné dans une capsule de platine à 900°C à l'air et sous un lit de chaux en excès pour fixer l'anhydride borique. Le reste du dosage s'effectue classiquement par volumétrie à la baryte en présence de mannitol.

Le maximum de sorption de brome a été obtenu en mettant les échantillons d'environ 0,5 cm² et 1 mm d'épaisseur en présence de vapeur saturante de brome à 53°C pendant 48 h. Les échantillons étaient ensuite laissés à l'air libre pendant 30 mn pour éliminer le brome condensé, puis pesés : l'augmentation de poids permettait de déterminer la quantité de brome sorbé.

Nous donnons dans le tableau I les résultats obtenus :

TABLEAU I.

N° de l'échantillon.	Bore (at. %).	Brome (at. %).	% de brome par rapport au pyrocarbone non boré.
1	0	11	100
2	0,07	11,2	102
3	0,20	2,2	20
4	0,69	0,07	0,63
5	1,05	0,09	0,82
6	1,37	0,09	0,82

Ce tableau montre une diminution très rapide de sorption du brome avec un taux croissant de bore substitué.

On pourrait donc conclure que le bore inhibe la sorption de brome dans des plaquettes de pyrocarbone.

Mais on peut objecter les considérations suivantes :

1° L'expérience montre que la diffusion de brome se fait très difficilement dans les blocs de pyrocarbone en raison de l'existence de tensions internes.

2° La répartition du bore n'est certainement pas très homogène. Dans ces conditions, la présence de zones plus riches en bore pourrait constituer des barrières s'opposant à la pénétration du brome.

3° La présence de bore, même réparti de façon homogène, pourrait agir sur la vitesse de diffusion du brome.

Pour résoudre ces difficultés, tous les échantillons ont été soumis à un broyage (particules $< 100\,\mu$). Les effets de la division suppriment les tensions internes et facilitent la diffusion, par diminution du chemin à parcourir par les molécules de brome. En effet, on a déjà observé [([6]), ([7])]

sur du pyrocarbone broyé, non boré, une augmentation du maximum de sorption de brome.

Pour déterminer ce maximum en éliminant tout le brome liquide condensé dans la poudre, l'échantillon a été placé à 53°C pendant 48 h dans la vapeur saturante de brome et mis ensuite sous une pression relative de brome de 0,7, pour laquelle on sait que la désorption est pratiquement négligeable ([3]). Les résultats obtenus sur poudre sont donnés dans le tableau II :

TABLEAU II.

N° de l'échantillon.	Bore (at. %).	Brome (at. %).	% de brome par rapport au pyrocarbone non boré.
1	0	14	100
2	0,07	12,8	91,5
3	0,20	12	85,5
4	0,69	7,5	53,5
5	1,05	1,9	13,5
6	1,37	3,2	22,9

Ces résultats font apparaître un accroissement notable du taux de brome par rapport à ceux du tableau I. Ce qui confirme la validité des hypothèses 1°, 2° et 3°. Mais on constate toujours une diminution nette du taux de fixation de brome qui peut être considéré comme faible pour un pyrocarbone contenant plus de 1 % de bore.

On peut donc admettre que, pour des taux de bore plus élevés (de l'ordre de 2 %), l'inhibition de l'affinité du carbone pour le brome doit être totale.

(*) Séance du 25 janvier 1965.

(1) N. PLATZER-RIDEAU, *Ann. Chim.*, 5, 1960, p. 805.
(2) M. C. ROBERT, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1964.
(3) J. MAIRE et J. MÉRING, *Proc. Third Carbon Conf.*, Buffalo, Pergamon Press, 1959, p. 337.
(4) A. R. UBBELOHDE et F. A. LEWIS, *Graphite and its crystal compounds*, Oxford, Clarendon Press, 1960, p. 108-109.
(5) J. MAIRE et J. MÉRING, *Proc. Fourth Carbon Conf.*, Buffalo, Pergamon Press, 1960, p. 345.
(6) G. SAUNDERS, A. R. UBBELOHDE et L. C. BLACKMAN, *Proc. Roy. Soc.*, A, 264, 1961 p. 19.
(7) R. GRÉMION et J. MAIRE, travaux en cours.

(Laboratoire Central de la Société « Le Carbone Lorraine », 1, rue Rouget-de-l'Isle, Épinay-sur-Seine et Institut National de Recherche chimique appliquée, 12, quai Henri-IV, Paris, 4e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur une méthode de dosage des gaz à l'aide d'un appareil volumétrique d'adsorption.* Note (*) de M. **Serge Flandrois**, transmise par M. Adolphe Pacault.

La méthode que nous proposons permet le dosage de certains mélanges de gaz à l'aide d'un appareil volumétrique d'adsorption. Il existe des restrictions que nous examinerons une fois établi le principe de la méthode.

Appareillage. — L'appareil que nous avons utilisé est un appareil volumétrique classique (modèle Pease), [1]. La partie essentielle en est une burette-manomètre reliée au porte-échantillon. Le rôle de cette burette est de permettre l'envoi d'une quantité connue de gaz dans le porte-échantillon. Dans le cas de dosage de gaz, l'ampoule porte-échantillon doit être vide et maintenue à une température telle que la pression de vapeur saturante de l'un des gaz du mélange à doser ait une valeur convenable. Par exemple, un bain d'azote liquide conviendra pour le dosage de l'argon ou de l'oxygène.

Technique de mesure. — Le principe de la méthode est de condenser l'un des gaz du mélange à analyser et de suivre l'évolution de la pression lorsque l'on continue à envoyer des quantités connues de mélange dans l'ampoule. Nous allons donc établir les équations qui permettent de suivre une telle évolution.

Supposons qu'on introduise n_{i_1} moles de gaz à doser, à la pression P_{i_1} dans la burette de volume v, à la température ordinaire T. Après détente dans le volume v_0 de l'ampoule qui est à la température T_0, la pression est P_{f_1}.

Si $(n_0)_1$ et $(n_f)_1$ sont respectivement le nombre de moles entrées dans l'ampoule et le nombre de moles restant dans la burette, on a évidemment

$$n_{i_1} = n_{f_1} + (n_0)_1,$$

soit

$$P_{f_1} = \frac{a}{a+b} P_{i_1}, \tag{1}$$

en posant $v/T = a$ et $v_0/T_0 = b$, et en considérant le mélange de gaz assimilable au gaz parfait.

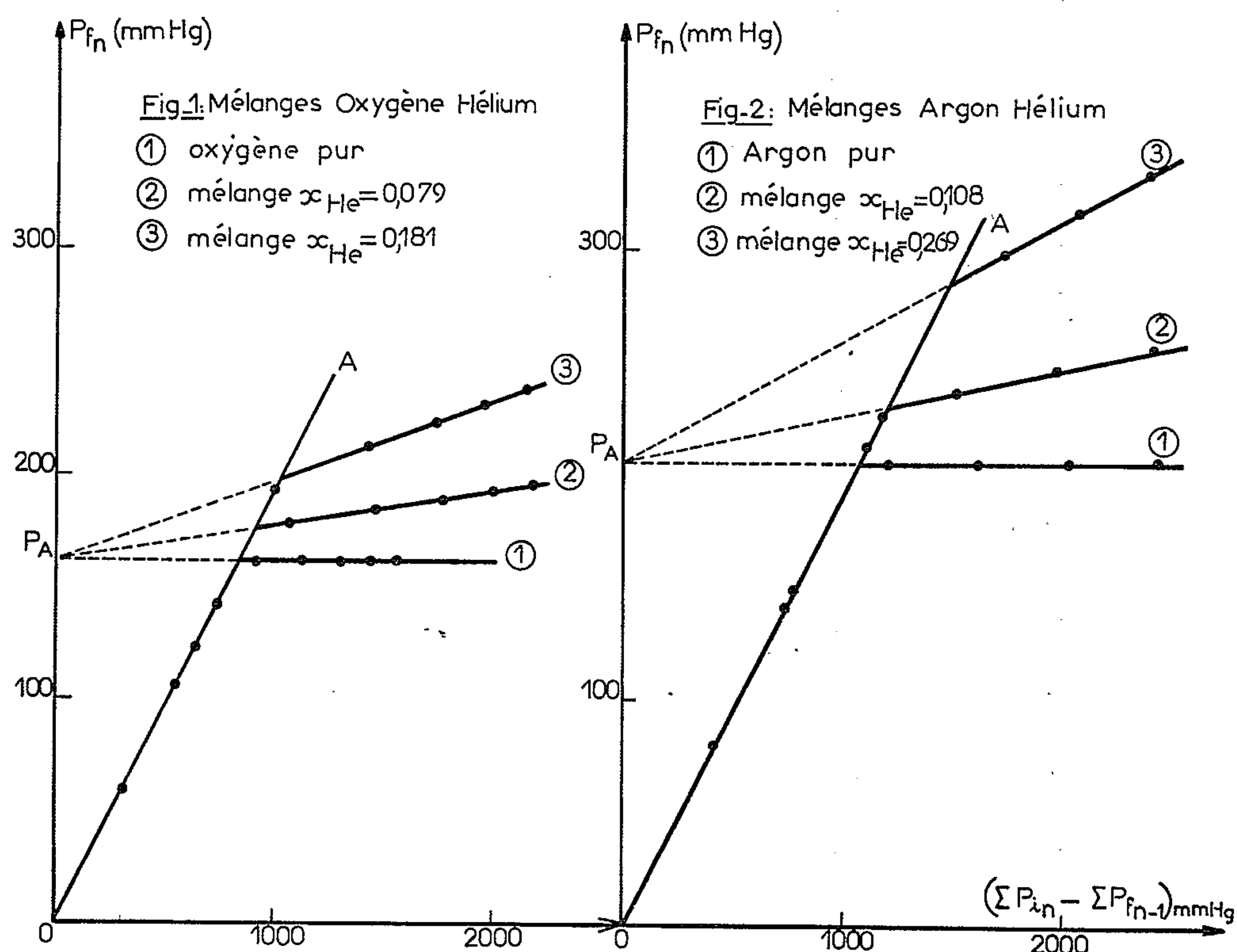
Fermons l'ampoule et introduisons une nouvelle quantité de gaz dans la burette à la pression P_{i_2}. Après ouverture de l'ampoule, la pression est P_{f_2}, et l'on obtient comme précédemment

$$P_{f_2} = \frac{a}{a+b} (P_{i_1} + P_{i_2} - P_{f_1}). \tag{2}$$

Par récurrence, pour le $n^{\text{ième}}$ point :

$$\boxed{P_{f_n} = \frac{a}{a+b} \left(\sum_{n=1}^{n} P_{i_n} - \sum_{n=1}^{n} P_{f_{n-1}} \right).} \tag{3}$$

En portant les valeurs de P_{f_n} en fonction de $\left(\sum_{n=1}^{n} P_{i_n} - \sum_{n=1}^{n} P_{f_{n-1}}\right)$ on doit obtenir une droite (*fig.* 1, droite OA), jusqu'à ce que la pression partielle de l'un des gaz du mélange atteigne la tension de vapeur saturante de ce gaz. Si ce gaz est pur, P_{f_n} restera constante. Si le gaz contient une impureté, P_{f_n} continuera de croître suivant une courbe dont nous allons déterminer l'équation.



Soit en effet un mélange initial constitué d'un gaz A et d'un gaz B, de fractions molaires x_A et x_B.

Supposons qu'on introduise suffisamment de gaz pour que A se liquéfie (ou se solidifie) dès le premier point. Soit P_{i_1} la pression du gaz dans la burette.

Après ouverture de l'ampoule et liquéfaction du gaz A, la pression totale est P_{f_1} et la pression partielle de A est égale à sa tension de vapeur P_A. Le nombre total de moles de gaz est

$$P_{f_1}\left(\frac{a+b}{R}\right) = (n_1)_B + P_A\left(\frac{a+b}{R}\right),$$

où $(n_1)_B = P_{i_1}(a/R)x_B$ est le nombre de moles du gaz B, introduites, et $P_A(a+b)/R$ le nombre de moles de A restant en phase vapeur.

D'où

$$P_{f_1} = \frac{a}{a+b} x_B P_{i_1} + P_A. \qquad (4)$$

Introduisons à nouveau un certain nombre de moles du mélange dans la burette, à la pression P_{i_2}. Après ouverture de l'ampoule la pression devient P_{f_2}, et l'on obtient comme précédemment

$$P_{f_2} = \frac{a}{a+b} x_B (P_{i_1} + P_{i_2} - P_{f_1}) + P_A. \quad (5)$$

Par récurrence, pour le $n^{\text{ième}}$ point :

$$P_{f_n} = \frac{a}{a+b} x_B \left(\sum_{n=1}^{n} P_{i_n} - \sum_{n=1}^{n} P_{f_{n-1}} \right) + P_A. \quad (6)$$

Ainsi, en portant les valeurs de P_{f_n} en fonction de $\left(\sum_{n=1}^{n} P_{i_n} - \sum_{n=1}^{n} P_{f_{n-1}} \right)$ on obtiendra une droite dont l'ordonnée à l'origine est la tension de vapeur P_A du gaz A et dont la pente est égale au produit de la fraction molaire x_B du gaz B dans le mélange initial par la pente de la droite obtenue avant condensation (droite OA sur la figure 1). On atteint donc la composition du mélange initial.

Exemples de dosages. — La figure 1 montre les courbes obtenues pour de l'oxygène pur ($P_A = 162$ mm de mercure à $T_0 = 77{,}65^\circ K$) produit par décomposition thermique de l'oxyde mercurique HgO, et pour deux mélanges de cet oxygène avec de l'hélium, de fractions molaires respectives 0,079 et 0,181. L'analyse a donné les fractions molaires d'hélium suivantes : 0,080 et 0,188.

Sur la figure 2 sont portées les courbes obtenues pour l'argon pur ($P_A = 206$ mm de mercure à $T_0 = 77{,}55^\circ K$) et pour deux mélanges d'argon et d'hélium, les fractions molaires d'hélium étant respectivement 0,108 et 0,269. Nous avons obtenu les valeurs suivantes : 0,107 et 0,274.

Conclusion. — Il faut remarquer que tous les mélanges gazeux ne peuvent pas être dosés par cette méthode, en particulier, les phases condensées ne doivent pas être miscibles, et les gaz y être pratiquement insolubles. Malgré ces restrictions, la méthode présente l'intérêt de pouvoir doser *in situ* le gaz servant aux mesures d'adsorption, sans aucune modification de l'appareil. Ceux qui utilisent la méthode B. E. T. contrôlent généralement la pureté de l'adsorbat, en envoyant un excès de gaz, en fin de tracé d'isotherme, pour vérifier que la pression obtenue est la pression saturante correcte. Parfois, il n'en est pas ainsi, et des doutes subsistent sur les raisons de cette discordance. Cette méthode permet de lever ces doutes en précisant, par un dosage, si cette discordance est bien, effectivement, due aux impuretés de l'adsorbat.

(*) Séance du 18 janvier 1965.

(1) Mme J. Rossetti, *Techniques de l'Ingénieur*, 1-9, 1962, p. 570.

(*Laboratoire de Chimie-Physique, Faculté des Sciences, Bordeaux-Talence, Gironde.*)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Étude de la température critique de transition état normal-état supraconducteur de l'étain.* Note (*) de MM. **Robert Reich** et **Louis Renucci**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs montrent que pour une intensité de courant donnée la température critique T_c tend vers une limite T_{cL}, lorsque la sensibilité des moyens de détection de la résistivité électrique augmente. Les droites exprimant la variation de T_c et de T_{cL} en fonction de l'intensité du courant pour différentes sensibilités convergent en un point que nous appellerons « température critique réelle » : T_R. Cette température qui correspond à la transition en champ magnétique et courant nuls varie avec la pureté et s'élève de 3,713°K pour le métal Pass n° 1 à 3,720°K pour le métal de zone fondue.

Dans une Note précédente ([1]), nous avions étudié la variation de la résistivité électrique de l'étain Pass et du métal de zone fondue en fonction de la température. Si l'on coupe les faisceaux de courbes des figures 6 et 7, présentées dans cette Note-là, par des parallèles à l'axe des températures, correspondant soit à des valeurs de $\rho_{T°K} = 10^{-n}\,\Omega$-cm, soit à des valeurs du rapport $\rho_{T°K}/\rho_{3,75°K} = 10^{-m}$, nous obtenons des courbes exprimant la variation des températures critiques T_c en fonction de l'intensité, pour différentes sensibilités de détection. Les figures 1 et 3 montrent que pour le Pass et le métal de zone fondue, les courbes $T_c = f(I)$, relatives aux deux types de limite de détection : $\alpha = 10^{-n}\,\Omega$-cm et $\beta = 10^{-m}$, sont des droites convergeant en un même point. De plus, l'écart entre deux courbes consécutives diminue à mesure que la sensibilité augmente, ce qui amène à penser que pour un pouvoir de détection infini, on atteindrait une certaine droite définissant la variation d'une température critique limite T_{cL} en fonction de l'intensité. Ceci est particulièrement net dans le cas du métal Pass, du fait que sa résistivité relativement élevée à 3,75°K permet de suivre la décroissance du rapport $\rho_{T°K}/\rho_{3,75°K}$, dans le domaine de transition jusqu'à des valeurs très faibles. Le fait que le point où convergent toutes les droites $T_c = f(I)$ correspond à une valeur négative de l'intensité nécessite une explication. Il fallait d'abord savoir si ce phénomène subsistait lorsqu'on tenait compte, pour chaque branche de l'échantillon, de l'action du champ magnétique créé dans l'autre par le passage du courant. Le fait que l'état normal disparaisse en dernier lieu, quand on abaisse la température, au point où le champ résultant présente sa valeur maximale, nous amène à considérer l'expression de ce champ, pour les portions de surface des épingles situées en vis-à-vis. Si S représente le double du rapport de la distance L entre les axes des branches au diamètre d de ces dernières, la valeur maximale du champ résultant est égale à $4\,IS/10\,d\,(S-1)$. Nous pouvons constater que ce champ équivaut à celui que produirait dans un cylindre de même diamètre, isolé dans l'espace, une intensité de courant $I' = IS/(S-1)$. Pour tenir compte de

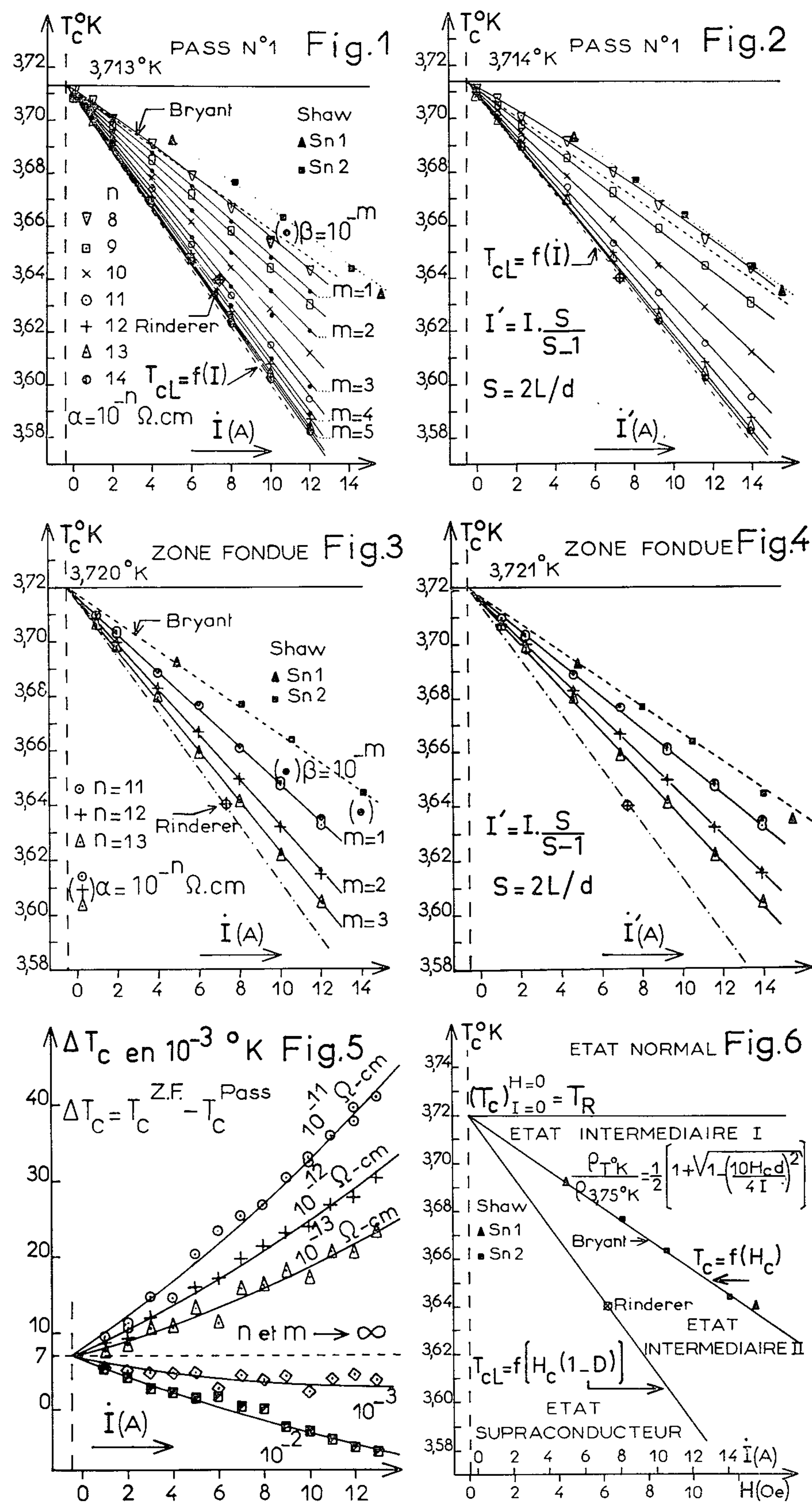


Fig. 1
PASS N°1
3,713 °K
Bryant
Shaw
Sn 1
Sn 2
n
8
9
10
11
12 Rinderer
13
14
(•)β=10⁻ᵐ
m=1
m=2
m=3
m=4
m=5
T_cL=f(I)
α=10⁻ⁿ Ω.cm
İ (A)
Fig. 2
PASS N°1
3,714 °K
T_cL= f(İ)
I′=I.S/(S−1)
S=2L/d
İ′(A)
Fig. 3
ZONE FONDUE
3,720 °K
Bryant
Shaw
Sn 1
Sn 2
(•)β=10⁻ᵐ
n=11
n=12
n=13
Rinderer
α= 10⁻ⁿ Ω.cm
m=1
m=2
m=3
İ (A)
Fig. 4
ZONE FONDUE
3,721 °K
I′=I.S/(S−1)
S=2L/d
İ′(A)
Fig. 5
ΔT_c en 10⁻³ °K
ΔT_c = T_c^Z.F. − T_c^Pass
10⁻¹¹ Ω-cm
10⁻¹² Ω-cm
10⁻¹³ Ω-cm
n et m → ∞
10⁻³
10⁻²
İ(A)
Fig. 6
ETAT NORMAL
(T_c)^{H=0}_{I=0} = T_R
ETAT INTERMEDIAIRE I
ρ_T°K / ρ_3,75°K = 1/2 [1+√(1−(10H_c d / 4I)²)]
Shaw
Sn 1
Sn 2
Bryant
T_c=f(H_c)
Rinderer
ETAT INTERMEDIAIRE II
T_cL=f[H_c(1−D)]
ETAT SUPRACONDUCTEUR
İ(A)
H(Oe)

l'interaction des champs magnétiques, il suffit donc de porter les valeurs de la température critique T_c en fonction de l'intensité I', ce qui est le cas des figures 2 et 4. Nous pouvons constater que les droites $T_c = F(I')$ se coupent en un même point, comme les courbes $T_c = f(I)$ des figures 1 et 3 et que le point de convergence se trouve encore dans le domaine des intensités négatives. Il faut donc admettre que ce décalage traduit l'action du champ magnétique terrestre, hypothèse étayée par le fait qu'un champ superficiel de 0,416 Oe correspond, d'après Silsbee, à une intensité d'environ 0,5 A. Nous pouvons donc définir le point d'intersection des droites, correspondant aux différentes limites de détection, comme la température critique en champ magnétique et courant nuls. Nous pouvons constater que cette température, que nous nommerons « température critique réelle de transition » : T_R, passe d'une valeur de 3,720 ou 3,721°K pour le métal de zone fondue à 3,713 ou 3,714°K pour le métal Pass. Sur la figure 5, nous avons porté la variation de l'écart ΔT_c entre la température critique du métal de zone fondue et celle de l'étain Pass en fonction de l'intensité et ce, pour les différentes limites de détection. Les courbes obtenues convergent en un même point qui correspond à l'écart ΔT_c de 7.10^{-3} °K entre les températures « réelles » des deux métaux considérés. La parallèle à l'axe des intensités, passant par ce point, devrait représenter la variation de l'écart en fonction de l'intensité pour une sensibilité de mesure infinie. Cet écart de 7.10^{-3} °K entre un métal de zone fondue et un métal tel que le Pass, présentant un rapport de résistivité $\rho_{0^\circ K}/\rho_{273,2^\circ K}$ égal à $2,05.10^{-3}$, est en assez bon accord avec la valeur de 11.10^{-3} °K prévue théoriquement par Pippard [2], pour l'écart ΔT_c entre un métal idéalement pur et un métal présentant un rapport de résistivité de 10^{-2}.

Il nous reste à relier nos résultats aux études de la supraconductibilité de l'étain effectuées par différents auteurs. Nous savons qu'au voisinage de la température critique en champ nul, la variation de chaleur spécifique entre les états normal et supraconducteur est liée à la dérivée du champ critique par rapport à la température par la formule de Rutgers. La connaissance des valeurs de cette dérivée, déduites des mesures calorifiques de Bryant [3] et Muench [4], nous a permis de tracer sur toutes les figures la droite exprimant la variation de la température critique en fonction du champ ou de l'intensité critiques : $T_c = f(H_c \text{ ou } I_c)$. Les valeurs obtenues par Shaw [5] par mesure directe du champ critique se trouvent en bon accord avec celles de Bryant comme le montre la figure 1. Par contre, si nous portons sur les diagrammes la valeur de l'intensité critique obtenue par Rinderer [6] à 3,64°K par étude des « sauts » de résistivité électrique, nous obtenons un point situé plus bas et sensiblement sur la droite exprimant la variation de notre température critique limite T_{cL} en fonction de l'intensité du courant. Nous pouvons constater que la famille de nos courbes $T_c = f(I)$, pour les différentes limites de détection, se trouvent situées dans l'angle formé par les droites correspondant, d'une part aux

mesures de Bryant et Muench et, d'autre part, à celles de Rinderer. Il semble donc (*fig.* 6) qu'on puisse diviser l'étendue du diagramme en quatre régions correspondant respectivement à l'état normal, à deux états intermédiaires et à l'état supraconducteur. Alors que le premier état intermédiaire correspond à la chute de résistivité selon la loi de London (7) ou de Kuper (8), le second état intermédiaire résulterait du maintien de la coexistence de régions normales ($B = H_c$) et supraconductrices ($B = 0$) à l'échelle microscopique, bien que le champ H_I créé par le courant devienne inférieur au champ critique quand diminue la température. Ce phénomène demeure tant que $H_I \geqq H_c(1 - D)$. Cette explication semble confirmée par le fait que nous trouvons pour nos échantillons, disposés dans le champ H_I du courant, tangentiel et normal à la génératrice du cylindre, un facteur démagnétisant D voisin de 0,5, valeur qui correspond au cas d'un cylindre infini placé dans un champ perpendiculaire à l'axe.

(*) Séance du 25 janvier 1965.

(1) R. Reich et L. Renucci, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1178.
(2) A. B. Pippard, *J. Phys. Chem. Solids*, 3, 1957, p. 175.
(3) C. A. Bryant et P. H. Keesom, *Phys. Rev.*, 123, 1961, p. 491.
(4) N. L. Muench, *Phys. Rev.*, 99, 1955, p. 1814.
(5) R. W. Shaw, D. E. Mapother et D. C. Hopkins, *Phys. Rev.*, 120, 1960, p. 88.
(6) L. Rinderer, *Conf. Phys. Basses températures*, Paris, 1955, p. 548.
(7) F. London, *Superfluids*, 1, 1950, p. 123.
(8) C. G. Kuper, *Phil. Mag.*, 43, 1952, p. 1264.

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique du C. N. R. S., 15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, Seine.*)

MÉTALLURGIE. — *Diffusion chimique dans le système plutonium-uranium.* Note (*) de MM. **Michel Dupuy** et **Daniel Calais**, présentée par M. Francis Perrin.

Les coefficients de diffusion chimique D relatifs au système uranium-plutonium obéissent à une loi d'Arrhenius

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}}$$

pour des concentrations en plutonium inférieures à 17,5 % et des températures allant de 400 à 540°C. D_0, facteur de fréquence, varie de 0,15 à $2,5 . 10^{-7} cm^2 . s^{-1}$ et Q, énergie d'activation, de 13 à 20 kcal/mole.

Les couples de diffusion constitués par de l'uranium électrolytique et un alliage biphasé (uranium α saturé en plutonium et phase ζ saturée en uranium) à 17,5 % de plutonium sont préparés par recuit sous vide (400°C, 1 h) dans une petite presse qui applique à froid une pression d'environ 50 kg/mm² (1).

Le recuit de diffusion des couples ainsi soudés est effectué en ampoules de pyrex scellées sous atmosphère d'argon. Les températures sont comprises entre 400 et 550°C et les durées varient de 1 à 3 mois.

Les échantillons sont ensuite sectionnés perpendiculairement à l'interface, polis mécaniquement, décontaminés et recouverts d'une fine pellicule de formvar [(2), (3), (4)].

Les courbes de diffusion concentration-pénétration du plutonium dans l'uranium sont déterminées à l'aide du microanalyseur à sonde électro-

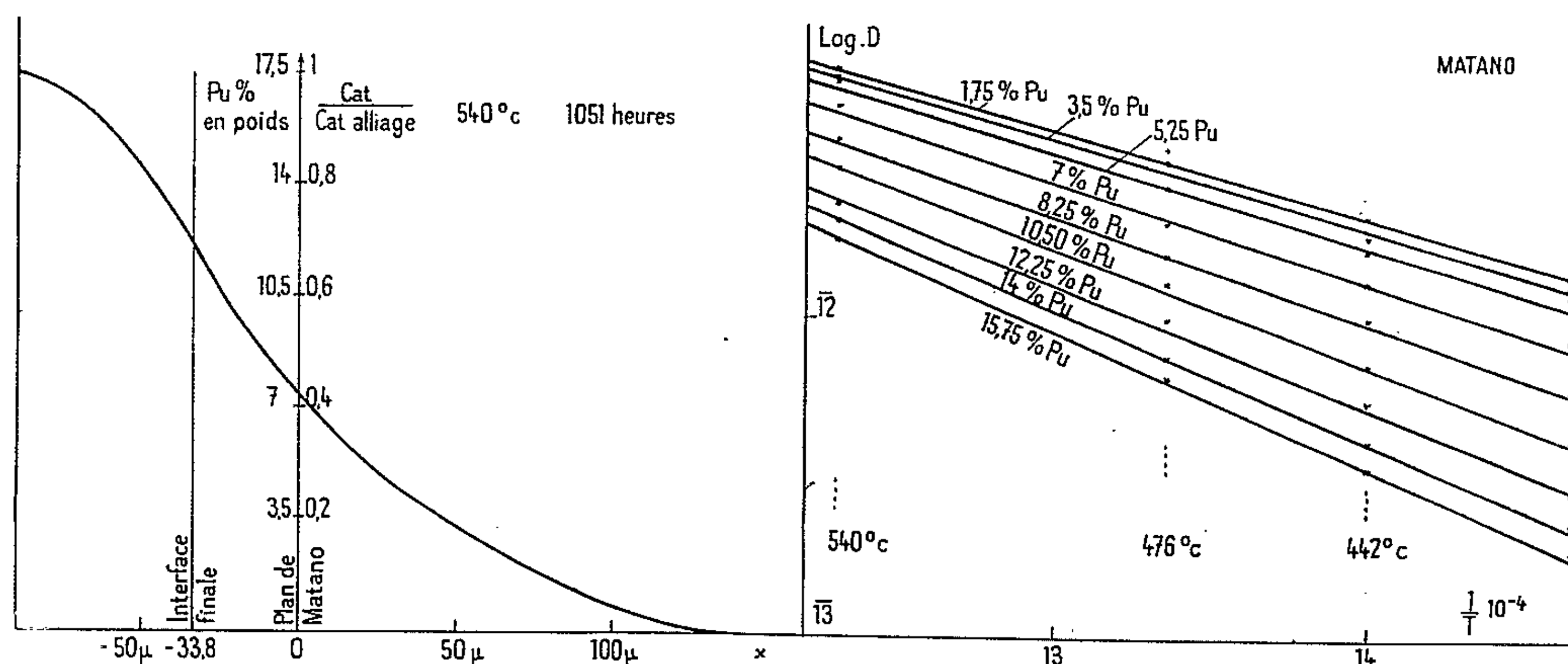


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 1. — Courbe concentration-pénétration obtenue au microanalyseur électronique. On remarquera que la transition domaine biphasé-domaine monophasé n'introduit pas d'incident notable sur la courbe.

Fig. 2. — Variation de Log D en fonction de 1/T pour différentes teneurs en plutonium.

nique de Castaing (*fig.* 1). Les raies utilisées sont Pu $L\alpha_1$, U $L\alpha_1$, Pu $M\beta$ et U $M\alpha_1$. Les concentrations expérimentales trouvées sont justes et complémentaires avec le spectre L ([5]). Les dosages effectués dans la zone biphasée sont réalisés par balayage linéaire du point d'impact électronique parallèlement à l'interface.

Les coefficients d'interdiffusion sont calculés par les méthodes de Matano ([6]) (pour les concentrations moyennes) et de Hall ([7]) (pour les concentrations extrêmes). Les formules utilisées sont

$$D = -\frac{1}{2t}\,\frac{\int_0^c x\,dc}{\dfrac{dc}{dx}} \qquad \text{(Matano)};$$

$$D = -\frac{k\sqrt{\pi}}{4h^2}\,e^{u^2}(1-erfu)+\frac{1}{4h^2} \qquad \text{(Hall)};$$

avec

$$\frac{c}{c_0}=\frac{1}{2}(1-erfu),$$

$erfu = (2/\sqrt{\pi})\int_0^u e^{-v^2}\,dv$;

$u = h(x/\sqrt{t})+k$;

t, temps de recuit;

x, distance mesurée à partir de l'interface de Matano;

c, concentration atomique;

c_0, concentration atomique de l'alliage de départ (17,5 %);

h et k sont des constantes déterminées graphiquement, v une variable d'intégration.

Nos résultats sont rassemblés dans les tableaux I, II, III et IV. Les deux méthodes employées se raccordent bien.

TABLEAU I.

Traitement : 540°, 1051 h.

Pu % poids.	D Matano.	D Hall.	D Matano lu sur la droite.	D Hall lu sur la droite.
	D. 10^{+12} cm²/s.			
0,35	–	6,32	–	6,21
1,75	5,85	6,07	6,07	6,00
3,50	5,61	5,86	5,68	5,78
5,25	5,48	5,65	5,21	–
7,00	4,55	–	4,39	–
8,75	3,61	–	3,57	–
10,50	2,93	–	2,97	–
12,25	2,28	1,91	2,37	–
14,00	2,04	1,80	2,03	1,91
15,75	1,77	1,68	1,78	1,82
17,15	–	1,55	–	1,69

TABLEAU II.

Traitement : 476° C, 1755 h.

Pu % poids.	D.10^{+12} cm²/s. D Matano.	D Hall.	D Matano lu sur la droite.	D Hall lu sur la droite.
0,35	–	3,25	–	3,17
1,75	3,38	3,08	3,13	3,03
3,50	3,04	2,93	2,89	2,90
5,25	2,59	2,78	2,60	–
7,00	1,96	–	2,08	–
8,75	1,56	–	1,60	–
10,50	1,28	–	1,24	–
12,25	0,99	0,86	0,94	–
14,00	0,76	0,81	0,76	0,74
15,75	0,65	0,76	0,65	0,69
17,15	–	0,70	–	0,63

TABLEAU III.

Traitement : 442° C, 2013 h.

Pu % poids.	D.10^{+12} cm²/s. D Matano.	D Hall.	D Matano lu sur la droite.	D Hall lu sur la droite.
0,35	–	1,93	–	2,10
1,75	2,05	1,84	2,10	2,00
3,50	1,80	1,76	1,91	1,91
5,25	1,64	1,68	1,70	–
7,00	1,30	–	1,32	–
8,75	0,99	–	0,98	–
10,50	0,71	–	0,72	–
12,25	0,55	0,48	0,54	–
14,00	0,41	0,45	0,42	0,41
15,75	0,34	0,42	0,35	0,38
17,15	–	0,38	–	0,34

TABLEAU IV.

Traitement : 410° C, 1416 h.

Pu % poids.	D.10^{+12} cm²/s. D Matano.	D Hall.	D Matano lu sur la droite.	D Hall lu sur la droite.
0,35	–	–	–	1,39
1,75	1,37	1,39	1,39	1,31
3,50	1,29	1,32	1,26	1,25
5,25	1,19	1,25	1,11	–
7,00	0,86	–	0,83	–
8,75	0,60	–	0,60	–
10,50	0,42	–	0,41	–
12,25	0,29	–	0,30	–
14,00	0,23	0,21	0,23	0,23
15,75	0,19	0,19	0,19	0,21
17,15	–	0,166	–	0,19

TABLEAU V.

Pu % poids.	Matano. D₀ (10⁻⁷ cm²/s).	Matano. Q (kcal/mole).	Hall. D₀ (10⁻⁷ cm²/s).	Hall. Q (kcal/mole).
0,35	–	–	0,17	13,7
1,75	0,14	13,4	0,18	13,9
3,50	0,15	13,7	0,19	14,0
5,25	0,18	14,1	–	–
7,00	0,28	15,2	–	–
8,75	0,44	16,3	–	–
10,50	0,88	17,9	–	–
12,25	1,18	18,8	–	–
14,00	2,00	20,0	1,29	19,3
15,75	2,57	20,6	1,63	19,8
17,15	–	–	1,83	20,1

On détecte micrographiquement et par analyse ponctuelle une diffusion intergranulaire pour les recuits effectués à basse température.

Pour différentes concentrations, le logarithme du coefficient de diffusion est linéaire en fonction de l'inverse de la température absolue (*fig.* 2). On peut alors déterminer l'énergie d'activation et le facteur de fréquence relatifs à la diffusion uranium-plutonium en fonction de la teneur en plutonium (tableau V).

Nos résultats montrent que les coefficients de diffusion chimique du système uranium-plutonium, même aux faibles concentrations en plutonium sont très supérieurs aux coefficients d'autodiffusion de l'uranium ([8]), l'énergie d'activation étant nettement plus basse (de 12 à 20 kcal/mole ou lieu de 40).

(*) Séance du 9 décembre 1964.

([1]) Y. ADDA et J. PHILIBERT, *IIe Conférence Internationale des Nations Unies sur l'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques*, Genève, A/COF 15, F 1160, 1958.
([2]) V. D. SCOTT, *Journal des matériaux nucléaires*, n° 3, 1961, p. 284.
([3]) V. D. SCOTT et G. V. T. RANZETTA, *J. Inst. Metals*, 90, 1962, p. 160.
([4]) M. DUPUY, G. MOREAU et D. CALAIS, Rapport C. E. A. n° 2.292, 1963.
([5]) M. DUPUY, G. MOREAU et D. CALAIS, *Symposium International sur la Microanalyse X appliquée aux matériaux nucléaires*, Ispra, octobre 1963.
([6]) C. MATANO, *Jap. J. Phys.*, 8, 1933, p. 109.
([7]) L. HALL, *J. Chem. Phys.*, 1953, p. 21-87.
([8]) Y. ADDA et A. KIRIANENKO, *Journal des matériaux nucléaires*, n° 2, 1959, p. 120.

RADIOCHIMIE. — *Étude de l'hydrolyse du protactinium tétravalent.* Note (*) de M. **Robert Guillaumont**, présentée par M. Georges Champetier.

Le partage du protactinium tétravalent entre des solutions aqueuses $HClO_4$-$LiClO_4$ de force ionique 3 et des solutions benzéniques de thénoyltrifluoroacétone a été étudié. En milieu perchlorique 3 N, l'ion dominant est Pa^{4+}. Les espèces $Pa(OH)^{3+}$, $Pa(OH)_2^{2+}$ et $Pa(OH)_3^+$ apparaissent quand l'acidité diminue.

Les différentes recherches effectuées sur le protactinium tétravalent en solutions aqueuses n'ont pas apporté, semble-t-il, d'informations sur la nature des formes ioniques correspondant à cet état de valence en milieu non complexant. Nous avons pensé pouvoir atteindre certaines propriétés hydrolytiques de l'état tétravalent en étudiant le partage de cet élément à l'échelle des indicateurs entre des milieux aqueux perchloriques de force ionique 3 et des solutions benzéniques de thénoyltrifluoroacétone (TTA ou HA), méthode d'investigation qui s'est révélée fructueuse lors de l'étude de l'hydrolyse du protactinium pentavalent ([1]).

Les solutions perchloriques de $^{233}Pa^{IV}$ ont été obtenues en réduisant sous atmosphère d'hydrogène des solutions de $^{233}Pa^{IV}$ 10^{-2} M en chlorure chromique par de l'amalgame de zinc ([2]). Cette méthode de réduction présente l'avantage d'être rapide, de très peu modifier l'acidité des solutions de départ et de permettre, en outre, le contrôle de la concentration en ions Cl^-. Le partage de $^{233}Pa^{IV}$ a été réalisé sous atmosphère inerte en agitant vigoureusement pendant 10 mn 5 ml de solution réduite avec 5 ml de solution benzénique de TTA de concentration appropriée et préalablement dégazée. La mesure de l'acidité des phases aqueuses en équilibre avec les phases organiques et la détermination des coefficients de distribution q ont été décrites antérieurement ([1]). Toutes les expériences ont porté sur des solutions fraîchement préparées.

Le rendement de réduction de $^{233}Pa^{V}$ a été évalué à 90-95 % par des expériences d'extraction avec le phosphate tributylique à partir de solutions $HClO_4$ 3 N réduites ou non.

Nous avons étudié la variation du logarithme du coefficient de distribution, $\log q$, en fonction du logarithme de la concentration à l'équilibre du TTA dans le benzène, $\log[HA]_0$, pour des acidités de la phase aqueuse comprises entre 10^{-2} et 3 N. Dans ce domaine d'acidité et pour des concentrations suffisamment faibles en TTA, les fonctions $\log q = f(\log[HA]_0)$ sont représentées par des droites de pente 4.

Pour déterminer les variations de $\log q$ avec $\log[H^+]$ nous avons choisi des concentrations en TTA telles qu'on puisse négliger, d'une part l'extraction de Cr^{II} et, d'autre part, la présence de chélates dans la phase aqueuse. Toutes les valeurs de q ont alors été corrigées en tenant compte de la relation

$$\log q = \text{Cte} + 4 \log[HA]_0$$

de façon à normaliser les valeurs des coefficients de distribution de Pa^{IV} pour $[HA]_0 = 0{,}005$ M. Lorsque le pH des solutions est supérieur à 3 les mesures de q ne sont plus assez reproductibles pour être retenues. Nous avons représenté sur la figure 1 la fonction $\log q = f(\log[H^+])$ pour $[HA]_0 = 0{,}005$ M.

La charge $(4-n)+$ des espèces ioniques de Pa^{IV} présentes dans les phases aqueuses est liée à la pente $\partial \log q / \partial \log[H^+]$ de la courbe de la

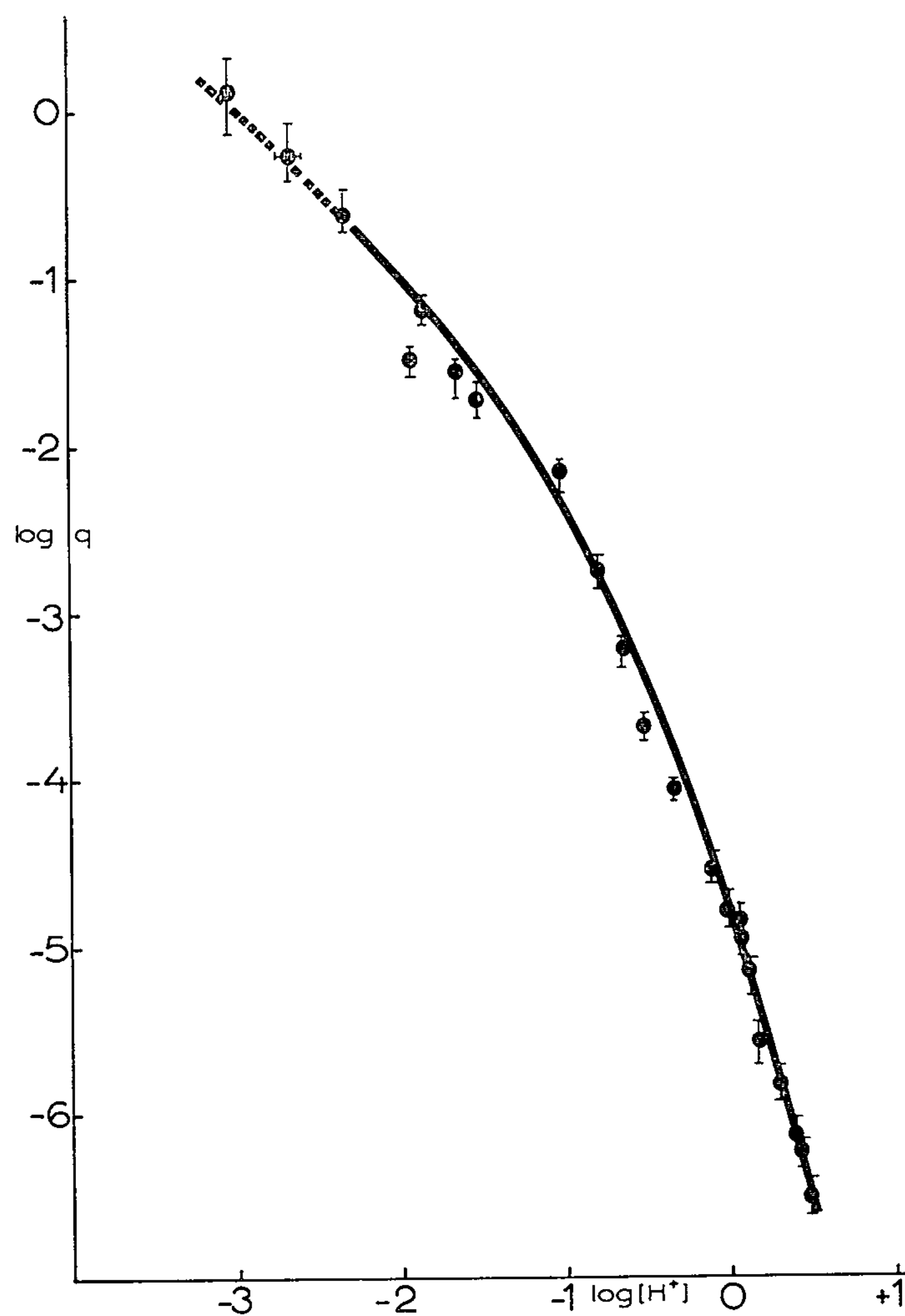
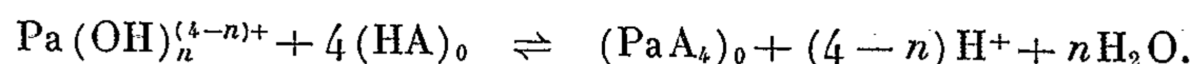


Fig. 1. — Variation de log q en fonction de log $[H^+]$ pour le partage de $^{233}Pa^{IV}$ entre des solutions aqueuses : $[H^+] = x$N, $[Li^+] = (3-x)$ N, $[ClO_4^-] = 3$ N, $[Cr] = 10^{-2}$ M et des solutions benzéniques de TTA, 0,005 M.

figure 1 par $\partial \log q / \partial \log[H^+] = -(4-n)$. La valeur limite de cette pente vers $[H^+] = 3$ N est -4. Ceci suggère alors l'existence de l'ion Pa^{4+} dans les solutions les plus acides examinées. Quand l'acidité baisse, la charge des espèces ioniques diminue conformément à la variation de $\partial \log q / \partial \log[H^+]$, ce qui traduit l'apparition des formes $Pa(OH)^{3+}$, $Pa(OH)_2^{2+}$ (ou PaO^{2+}) et $Pa(OH)_3^+$ ou $(PaO(OH)^+)$.

Les résultats obtenus sont compatibles avec l'équilibre de partage :



$$Pa(OH)_n^{(4-n)+} + 4(HA)_0 \rightleftharpoons (PaA_4)_0 + (4-n)H^+ + nH_2O.$$

Ils permettent de calculer les valeurs suivantes des trois premières constantes d'hydrolyse de Pa^{4+} :

$$K_1 = [Pa(OH)^{3+}][H^+][Pa^{4+}]^{-1} = 0{,}725,$$
$$K_2 = [Pa(OH)_2^{2+}][H^+]^2[Pa^{4+}]^{-1} = 0{,}302,$$
$$K_3 = [Pa(OH)_3^{+}][H^+]^3[Pa^{4+}]^{-1} = 0{,}017.$$

Nous avons indiqué sur la figure 2 les pourcentages approximatifs des espèces ioniques de Pa^{IV} présentes à l'échelle des indicateurs dans les milieux de force ionique 3 déterminés à partir de ces données.

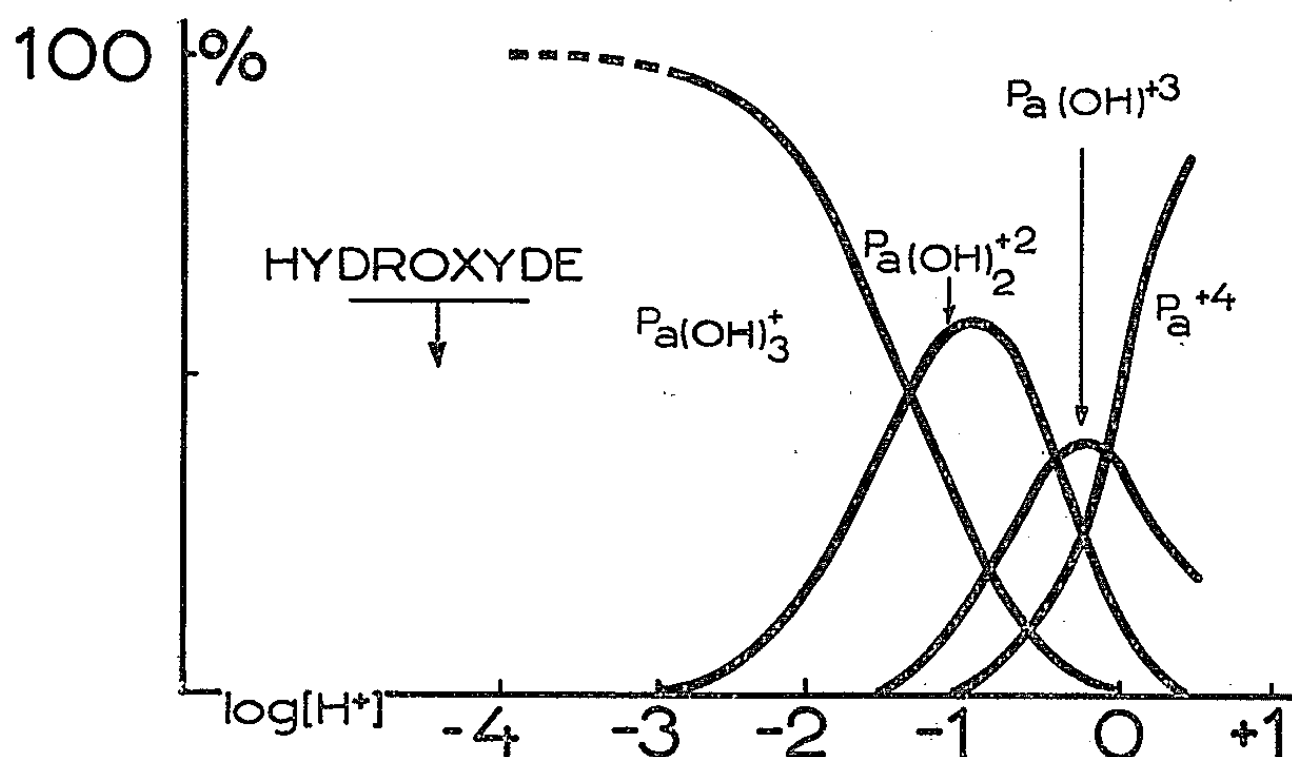


Fig. 2. — Pourcentages et domaines d'existence des différentes espèces du protactinium tétravalent à l'échelle des indicateurs en milieu non complexant de force ionique 3.

Le protactinium tétravalent apparaît donc moins hydrolysable que le protactinium pentavalent puisque les ions correspondants en milieu $HClO_4$ 3 N sont respectivement Pa^{4+} et $Pa(OH)_3^{2+}$ (1). Si d'autre part, on le compare au thorium (3) on constate qu'il est nettement plus acide que ce dernier. La valeur de la première constante d'hydrolyse de Pa^{4+} que nous avons obtenue est légèrement supérieure à celles de U^{4+} et Pu^{4+} déterminées par une méthode différente de la nôtre (4).

(*) Séance du 11 janvier 1965.

(1) R. Guillaumont et G. Bouissières, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 9, 1964, p. 2098.

(2) G. Bouissières et M. Haïssinsky, *J. Chem. Soc. London*, Suppl. Issue n° 2, 1949, S 256; M. Haïssinsky et G. Bouissières, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 18, 1951, p. 146.

(3) K. A. Kraus et R. W. Holmberg, *J. Phys. Chem.*, 58, 1954, p. 325.

(4) K. A. Kraus et F. Nelson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 3901.

(*Institut du Radium, Laboratoire Curie, Annexe d'Arcueil, 4, avenue de la Convention, Arcueil, Seine.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Structure cristalline du séléniate anhydre de zinc*, $ZnSeO_4$. Note (*) de MM. **Guy Pannetier** et **Pierre Courtine**, présentée par M. Georges Champetier.

$ZnSeO_4$ cristallise dans le système orthorhombique, et est isotype de $ZnSO_4$: il appartient au groupe d'espace D_{2h}^{16} P*bnm* (forme β). Sa maille élémentaire est :

$$\left.\begin{array}{l} a = 4{,}905\ \text{Å} \\ b = 9{,}012\ \text{Å} \\ c = 6{,}293\ \text{Å} \end{array}\right\} \quad \text{avec } Z = 4.$$

Il forme des solutions solides de substitution avec les sulfates magnésiens de forme β haute température, ainsi qu'avec les séléniates $MSeO_4$ ou M = Mg, Co, Cu ou Mn.

Le séléniate de zinc fait partie de la série $MSeO_4$ où M peut être remplacé successivement par Mg, Co, Cu et Mn. Ces derniers cristallisent dans le système orthorhombique à leur température de formation et à la pression atmosphérique. Ils sont isotypes de $ZnSO_4$ anhydre [(1), (2), (3)]. Le groupe d'espace correspondant est D_{2h}^{16} P*bnm*, commun à la forme haute température (forme β) de certains sulfates de la série magnésienne (4).

Préparation de $ZnSeO_4$. — Les échantillons sont préparés par déshydratation sous azote du sel hydraté $ZnSeO_4, 5H_2O$. Le traitement thermique a été suivi par thermogravimétrie et analyse thermique différentielle.

Structure. — Le diagramme Debye-Scherrer du sel anhydre ainsi obtenu est (tableau I) indexé dans le système orthorhombique. Les extinctions qu'il présente sont les suivantes :

$$h, 0, l : \quad h + l \text{ pair};$$
$$0, k, l : \quad k = \text{pair}.$$

Les groupes d'espaces possibles ne peuvent être alors que D_{2h}^{16} P*bnm* et C_{2v}^{9} P*bnm*.

Comme pour le cas de $CoSO_4$ β qui syncristallise en toutes proportions avec $MgSO_4$ β et $ZnSO_4$ (5), il y a également ici formation de solutions solides étendues entre $ZnSeO_4$ et les autres séléniates anhydres cités plus haut. L'appartenance de $ZnSeO_4$ au groupe d'espace D_{2h}^{16} P*bnm* est donc le plus probable. Une deuxième confirmation en est donnée par l'existence de solutions solides d'anions entre $ZnSO_4$ et $ZnSeO_4$.

Pour $ZnSeO_4$ et $ZnSO_4$, nous rapprocherons la comparaison entre les valeurs des paramètres de leur maille, avec celle faite sur $CoSeO_4$ et $CoSO_4$ β.

La maille élémentaire de $ZnSeO_4$ contient Z = 4. La densité calculée est $d = 2{,}722\ g.cm^{-3}$.

$ZnSeO_4$ est donc isomorphe des sulfates magnésiens du type $ZnSO_4$, ainsi que des séléniates $MSeO_4$ (où M peut être remplacé par Mg, Co, Cu et Mn). Leur syncristallisation en toutes proportions à l'état anhydre est possible.

TABLEAU I.

Diagramme Debye-Scherrer de $ZnSeO_4$.

h, k, l.	d_0.	$\frac{1}{d_0^2}$.	$\frac{1}{d_c^2}$.	$\frac{I}{I_0}$.
0 2 0...	4,516	0,04903	0,04925	2
1 1 0...	4,324	0,05347	0,05371	16
1 0 1...	3,990	0,06281	0,06307	4
0 2 1...	3,760	0,07072	0,07092	36
1 1 1...	3,645	0,07527	0,07538	100
0 0 2...	3,406	0,08620	0,08668	3
1 2 0...	3,321	0,09066	0,09065	1
1 2 1...	2,995	0,11145	0,11232	3
0 2 2...	2,713	0,13580	0,13593	66
1 1 2...	2,671	0,14016	0,14039	44
1 3 0...	2,5629	0,15223	0,15221	67
2 0 0...	2,4556	0,16583	0,16560	24
1 3 1...	2,4049	0,17290	0,17388	2
1 2 2... }	2,3706	0,17793	{ 0,17733	} 18
2 1 0... }			{ 0,17791	}
0 4 0...	2,2534	0,19699	0,19700	2
2 1 1...	–	–	0,19858	6
2 2 0...	2,1581	0,21471	0,21485	2
0 4 1...	2,1376	0,21885	0,21867	15
1 0 3... }	2,0526	0,23736	{ 0,23343	} 3
2 2 1... }			{ 0,23652	}
1 4 0...	–	–	0,23841	–
1 3 2...	2,0429	0,23960	0,23889	1
0 2 3...	2,0255	0,24372	0,24428	1
1 1 3...	2,0051	0,24874	0,24874	20
2 0 2...	1,9909	0,25228	0,25228	2
1 4 1...	–	–	0,25007	–
2 1 2...	1,9433	0,26480	0,26459	4
2 3 0...	–	–	0,27642	–
0 4 2...	1,8775	0,28369	0,28368	10
1 2 3...	1,8717	0,28547	0,28568	6
2 3 1...	1,8308	0,29835	0,29808	5
2 2 2...	1,8212	0,30150	0,30152	38
1 4 2...	1,7562	0,32216	0,32508	2
0 0 4... }	1,6983	0,34672	{ 0,34672	} 20
1 3 3... }	1,6966	0,34741	{ 0,34724	}
1 5 0...	1,6917	0,34946	0,34922	4
2 3 2... }	1,6597	0,36302	{ 0,36261	} 7
2 4 0... }			{ 0,36309	}
1 5 1...	1,6427	0,37058	0,37089	8
2 1 3...	1,6375	0,37294	0,37294	3
2 4 1...	1,6132	0,38427	0,38427	12
3 1 0...	1,6116	0,38492	0,38491	11
0 4 3... }	1,5937	0,39371	{ 0,39204	} 5
3 0 1... }			{ 0,39327	}
1 1 4...	1,5823	0,39941	0,40043	1
3 1 1... }	1,5642	0,40872	{ 0,40658	} 6
2 2 3... }			{ 0,40958	}

h, k, l.	d_0.	$\frac{1}{d_0^2}$.	$\frac{1}{d_c^2}$.	$\frac{I}{I_0}$.
1 4 3... }	1,5135	0,43656	{ 0,43438	} 32
1 5 2... }			{ 0,43590	}
0 6 0...	1,5007	0,44302	0,44326	10
2 4 2...	1,4912	0,44970	0,44928	9
2 5 0...	1,4543	0,47280	0,47342	14
3 1 2...	1,4466	0,47781	0,47659	2
3 3 0... }	1,4375	0,48392	{ 0,48341	} 6
1 6 1... }			{ 0,48466	}
1 3 4...	1,4150	0,49943	0,49893	17
3 3 1...	1,4080	0,50435	0,50508	2
1 6 1...	1,4059	0,50592	0,50634	1
2 0 4...	1,3966	0,51265	0,51232	8
3 4 0...	1,3247	0,56992	0,56960	3
3 1 3...	1,3113	0,58112	0,57994	5
1 4 4...	1,3069	0,58534	0,58512	1
3 4 1...	1,3004	0,59128	0,59127	1
1 1 5...	1,2964	0,59500	0,59564	7
2 6 0...	1,2807	0,60968	0,60886	6
2 6 1...	1,2589	0,63095	0,63053	2
0 6 3...	1,2519	0,63830	0,63829	2
1 7 0...	1,2433	0,64678	0,64473	2
3 4 2...	1,2338	0,65690	0,65628	1
4 0 0... }	1,2265	0,66478	{ 0,66240	} 4
1 7 1... }			{ 0,66241	}
4 1 0...	1,2181	0,67393	0,67471	1
1 6 3...	1,2135	0,67909	0,67969	2
4 1 1... }	1,1960	0,69910	{ 0,69638	} 2
3 5 1... }			{ 0,70209	}
2 4 4...	1,1872	0,70952	0,70932	2
2 1 5...	1,1788	0,71966	0,71966	1
1 7 2... }	1,1682	0,73278	{ 0,73142	} 2
3 1 4... }			{ 0,73163	}
3 5 2...	1,1422	0,76665	0,76710	4
2 7 0...	1,1401	0,76934	0,76894	4
0 6 4... }	1,1252	0,78999	{ 0,78998	} 4
2 7 1... }			{ 0,79060	}
4 3 1...	1,1216	0,79489	0,79488	2
2 3 5...	1,1046	0,81960	0,81817	2
3 3 4... }	1,0969	0,83112	{ 0,83014	} 7
1 1 6... }			{ 0,83383	}
1 7 3...	1,0912	0,83984	0,83976	3
0 8 2...	1,0698	0,87378	0,87471	2
3 5 3...	1,0680	0,87672	0,87545	3
4 4 1...	1,0660	0,88012	0,88007	1
1 5 5...	1,0590	0,89167	0,89097	1
2 4 5...	1,0521	0,90358	0,90435	2

Les mesures sont faites avec un diffractomètre équipé d'un monochromateur, à la radiation $K\alpha_1$, du cuivre ($\lambda = 1{,}54051$ Å), d_0, observées; d_c, calculées; $\frac{I}{I_0}$, intensités relatives observées.

TABLEAU II.

	a(Å).	b(Å).	c(Å).	V(Å³).	a : b : c.
$ZnSeO_4$......... ...	$4,90_5$	$9,01_2$	$6,79_3$	306,3	0,5442 : 1 : 0,7538
$ZnSO_4$ ([2])..........	4,77	8,58	6,73	273,4	0,5547 : 1 : 0,7843
$CoSeO_4$ ([3]).........	$4,89_2$	$9,05_0$	$6,74_1$	298,4	0,5405 : 1 : 0,7447
$CoSO_4\beta$ [([1]), ([4])]...	$4,73_9$	$8,61_6$	$6,70_2$	273,7	0,5500 : 1 : 0,7777

(*) Séance du 25 janvier 1965.

([1]) CARL. W. F. T. PISTORIUS, *Acta Crystallogr.*, 14, 1961, p. 543.

([2]) P. A. KOKKOROS et P. J. RENTZEPERIS, *Ibid.*, 11, 1958, p. 361.

([3]) CARL. W. F. T. PISTORIUS, *Z. Krist.*, 120, 1964, p. 317-322.

([4]) J. COING-GOYAT, *Comptes rendus*, 258, 1962, p. 1962.

([5]) G. PANNETIER et P. COURTINE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2811.

(*Laboratoire de Chimie X, Faculté des Sciences,*
12, *rue Cuvier, Paris,* 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la préparation du thioiodure de cérium* CeSI. Note (*) de M. **Christian Dagron**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le cérium se combine progressivement à l'iode, puis au soufre et donne finalement CeSI à 500°C. Un chauffage ultérieur de plusieurs semaines à 850°C dans de l'iodure de cérium fondu a permis d'obtenir des monocristaux pouvant atteindre plusieurs millimètres. La pureté du produit a été contrôlée par des analyses. Le réseau cristallin est orthorhombique avec, pour paramètres : $a = 7{,}35$ Å, $b = 14{,}42$ Å et $c = 7{,}06$ Å. La densité mesurée à 0°C est 5,35.

Au cours d'un travail d'ensemble sur divers composés doués de propriétés semi-conductrices, F. L. Carter avait signalé en 1961 [1] l'obtention de CeSI en faisant réagir de l'iode sur du sulfure CeS à 430°C. La lecture de ce Mémoire, qui n'apporte que très peu de renseignements, nous a incité à reprendre l'étude de ce composé.

Nous avons réalisé la préparation de CeSI par union directe des éléments dans une ampoule de silice fondue scellée sous vide dont on peut chauffer indépendamment les deux extrémités dans le même four. D'un côté on dispose du cérium réduit à l'état de poudre fine par limage sous azote sec et de l'autre des proportions stœchiométriques d'iode et de soufre. En portant ces derniers à 150°C, l'iode distille le premier et vient se combiner progressivement au cérium dont on élève lentement la température jusque 380°C : on obtient ainsi des grains de cérium recouverts d'iodure CeI_3. Le soufre est ensuite chauffé à 230°C. Son absorption par l'iodure est complète au bout de quelques heures : l'iodure libère de l'iode qui finit de désagréger les grains de métal (réapparition de vapeurs violettes). On maintient finalement le produit pendant plusieurs jours à 500°C, ce qui donne une poudre jaune microcristalline parfaitement homogène.

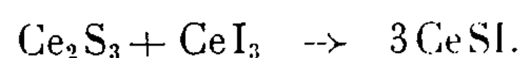
Par ce procédé, l'on ne peut obtenir de cristaux de dimensions suffisantes pour une étude cristallographique, même en prolongeant le chauffage pendant plusieurs mois. On ne peut d'autre part augmenter la température sans assister à une décomposition progressive faisant apparaître de l'iodure CeI_3.

Pour obtenir CeSI cristallisé, on opère de la même manière, mais en prenant les éléments dans les proportions correspondant à $CeSI + CeI_3$. Le mélange obtenu à 500°C est ensuite porté à 850°C. Le thioiodure cristallise alors sans altération au sein de CeI_3 fondu. Un excès d'iode de quelques milligrammes a une influence favorable. Au bout de quelques semaines, les cristaux atteignent plusieurs millimètres. La masse solidifiée obtenue est épuisée par de l'alcool absolu qui dissout l'iode et l'iodure en excès. Le thioiodure insoluble est finalement débarrassé de l'excès d'alcool par distillation sous vide. On obtient de gros cristaux prisma-

tiques transparents et une petite quantité de plaquettes cristallines à aspect feuilleté.

Nous avons aussi préparé CeSI en traitant le sulfure CeS par de l'iode. La réaction débute à 200°. Un chauffage prolongé à 500°C fournit un produit homogène. Pour obtenir des cristaux, il est nécessaire de le maintenir quelques semaines à 850°C dans de l'iodure fondu.

Nous avons encore préparé le thioiodure en chauffant à 850°C le sulfure Ce_2S_3 dans un excès d'iodure fondu :

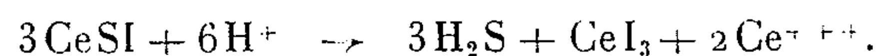


$$Ce_2S_3 + CeI_3 \rightarrow 3CeSI.$$

Mais l'obtention préalable des sulfures et de l'iodure rend ces procédés plus compliqués que celui que nous avons adopté.

Tous les produits résultant de nos préparations ont été identifiés par l'analyse et les diagrammes de rayons X.

Le soufre a été dosé dans CeSI en déplaçant H_2S au moyen d'eau légèrement acidulée :



$$3CeSI + 6H^{+} \rightarrow 3H_2S + CeI_3 + 2Ce^{+++}.$$

H_2S est reçu dans une solution iodoiodurée dont on évalue l'excès d'iode au moyen d'une solution titrée de thiosulfate.

Dans la solution résiduelle, on dose soit l'iode, soit le cérium.

L'iode, oxydé à l'état élémentaire par des ions Fe^{+++} en milieu sulfurique, est séparé par entraînement dans de la vapeur d'eau et titré par une solution de thiosulfate.

Le cérium est précipité par une solution d'oxalate d'ammonium et pesé finalement à l'état d'oxyde CeO_2.

Résultats obtenus (moyenne de cinq analyses) :

	Ce %.	S %.	I %.
Théorie pour CeSI............	46,85	10,72	42,43
Trouvé........................	46,98	10,64	42,31

L'humidité atmosphérique altère CeSI en donnant lieu à un dégagement d'hydrogène sulfuré. Toutes les manipulations de ce composé ont été réalisées en atmosphère d'azote sec.

La maille cristalline a été déterminée sur un monocristal par les méthodes du cristal tournant et de Weissenberg avec la radiation Cu K_α.

Les paramètres de la maille ont les valeurs suivantes :

$$\left.\begin{array}{ll} a = 7{,}35\ \text{Å}, & \alpha = 90^\circ \\ b = 14{,}42\ \text{Å}, & \beta = 90^\circ \\ c = 7{,}06\ \text{Å}, & \gamma = 90^\circ \end{array}\right\} V = 748{,}3\ \text{Å}^3.$$

En introduisant 8 molécules dans la maille, on est conduit à adopter une densité théorique de 5,31 g/cm³, en bon accord avec la densité expérimentale de 5,35 g/cm³ déterminée à 0°C.

L'étude du réseau réciproque a montré que les extinctions systématiques correspondent à celles du groupe spatial P *cab* ([2]).

Nous avons préparé d'autres composés de formule analogue dans la série des métaux des terres rares, le soufre pouvant aussi être remplacé par un atome de sélénium. Ces produits feront l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 25 janvier 1965.

([1]) F. L. CARTER, *Metallurgical Society Conferences*, Los Angeles, 15, 1961, p. 257-258.

([2]) Cette étude cristallographique, effectuée par M. Jean Étienne au Laboratoire de Physique de la Faculté de Pharmacie de Paris, sera complétée par celle en cours de la structure cristalline de CeSI.

(*Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté de Pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, Paris, 5e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le dimorphisme du peroxyde de rubidium.* Note (*) de MM. **André Chrétien** et **Paul Allamagny**, présentée par M. Georges Chaudron.

La thermolyse du superoxyde RbO_2 nous a fourni une variété nouvelle de peroxyde Rb_2O_2, cubique simple. La variété connue, orthorhombique, donne la variété cubique par échauffement vers 120°. La transformation est suivie par analyse thermique différentielle et par dilatométrie différentielle, sans réversibilité. Rb_2O_2 cubique est ionisé en solution dans l'eutectique $LiNO_3$-KNO_3; la cryoscopie dans ce mixte fondu manifeste l'anion $[O_2]^{=}$ avec dissociation totale de la molécule simple.

1. Le peroxyde de rubidium, Rb_2O_2, comme celui de potassium et celui de césium, n'était connu jusqu'alors qu'en une seule variété cristalline : orthorhombique (H. Föppl) ([1]). Nous avons retrouvé cette variété, et confirmé ses paramètres, en utilisant la préparation habituelle : oxydation du métal dissous dans l'ammoniac liquide, par un courant d'oxygène dilué dans l'azote.

La thermolyse très ménagée du superoxyde RbO_2, sous courant d'argon ou sous pression réduite à 10^{-4} mm de mercure, nous a fourni une variété inconnue du peroxyde. La perte d'oxygène du premier commence vers 150° et s'arrête vers 350° pour la transformation complète en peroxyde.

Le peroxyde ainsi obtenu est cubique simple, $a = 9{,}00$ Å, densité mesurée par pycnométrie dans le xylène $d^{20}_{\text{eau}} = 3{,}97$, 8 molécules par maille. Pour la variété orthorhombique, $d^{20}_{\text{eau}} = 3{,}80$, 2 molécules par maille.

Rb_2O_2 cubique se conserve aussi bien à basse température, —80°, qu'à « haute température ». Par contre, Rb_2O_2 orthorhombique se transforme en Rb_2O_2 cubique et la transformation s'observe facilement. Ainsi, l'analyse thermique différentielle et la dilatométrie différentielle s'accordent pour marquer la fin de cette transformation à 122° et 125° respectivement, par échauffement (*fig.* 1 et 2, I). L'une et l'autre marquent l'irréversibilité de la transformation par refroidissement (*fig.* 1 et 2, II). Rb_2O_2 orthorhombique est donc métastable à toute température. Sa transformation est relativement rapide; elle paraît traîner davantage si on la suit par dilatométrie que par analyse thermique, ce qui est normal.

Voici les données fournies par le spectre Debye-Scherrer de la nouvelle variété; la figure 3 schématise les spectres des deux variétés de Rb_2O_2 pour comparaison (tableau I).

Par son dimorphisme, Rb_2O_2 se distingue des autres peroxydes alcalins, qui sont orthorhombiques (K_2O_2 et Cs_2O_2) ou hexagonaux (Na_2O_2 et Li_2O_2). Il se rapproche, par sa nouvelle variété du peroxyde de magnésium MgO_2, lui aussi cubique.

TABLEAU I.

Rb_2O_2 *cubique.*

Raies trouvées.	Raies calculées.	Intensité.	Indices.	Raies trouvées.	Raies calculées.	Intensité.	Indices.
4,53	4,50	f	200	2	2,012	TF	420
3,20	3,182	TF	220	1,89	1,918	m	332
2,99	2,999	TF	221, 300	1,86	1,837	m	422
2,86	2,845	F	310	1,835	1,80	M	430, 500
2,72	2,713	TF	311	1,74	1,764	m	431, 510
2,63	2,597	m	222	1,661	1,671	m	520, 432
2,50	2,495	f	320	1,636	1,643	f	521
2,35	2,405	F	321	1,616	1,591	m	440
2,23	2,250	m	400	1,55	1,566	M	441, 522
2,14	2,121	m	411, 330	1,52	1,521	f	531
2,06	2,064	f	331				

2. La cryoscopie de Rb_2O_2 cubique, par dissolution dans l'eutectique $LiNO_3$-KNO_3 (F 127°) donne un abaissement molaire à l'origine

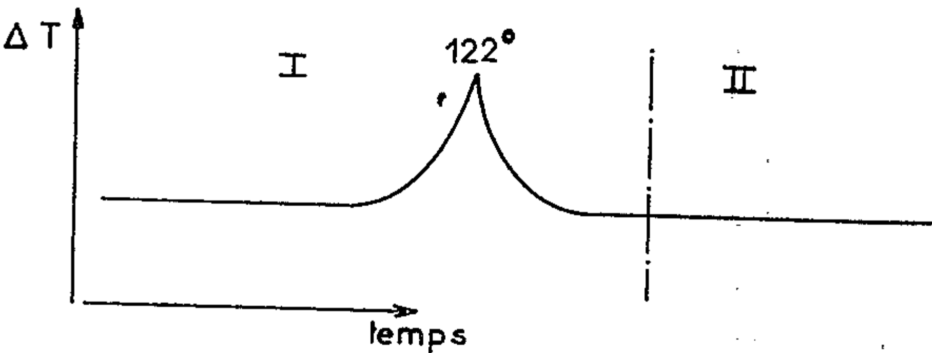


Fig. 1.

de 460, soit 3 fois la valeur de la constante cryoscopique de ce solvant, 156. L'extrapolation est sûre car $\Delta t/m$ varie linéairement en fonction de m.

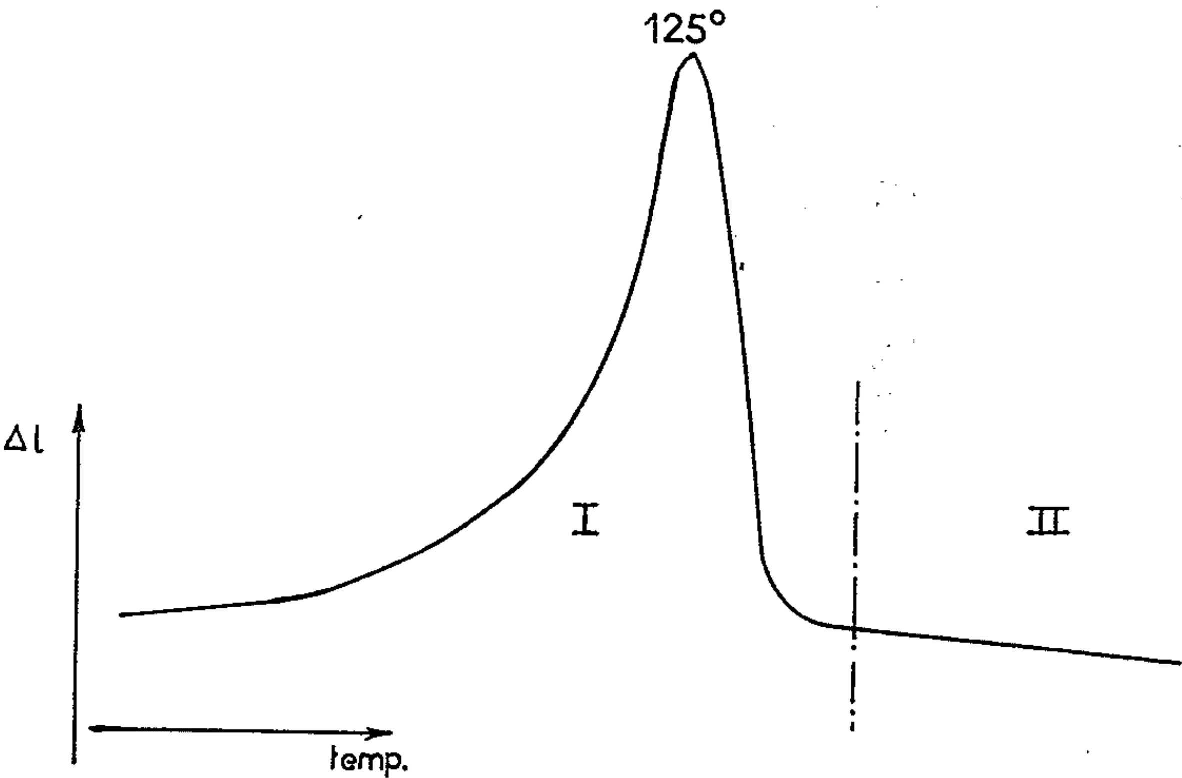
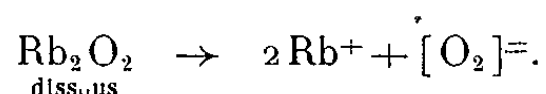


Fig. 2.

Le soluté ne pouvant donner aucun ion commun avec ceux du solvant, ce résultat implique l'absence de condensation moléculaire et une dissociation totale en trois ions. L'anion peroxyde $[O_2]^=$ est ainsi mis en évidence indirectement; on est en droit d'écrire :



$$\underset{\text{dissous}}{Rb_2O_2} \rightarrow 2Rb^+ + [O_2]^=.$$

Nous n'avons pas trouvé de transformation cristalline pour aucun des quatre autres peroxydes alcalins. Ce fait est apparemment surprenant en ce qui concerne K_2O_2; les éléments K et Rb ont souvent, en effet, des caractères très voisins. Cependant, K_2O_2 et Rb_2O_2, orthorhombiques, diffèrent par la structure cristalline. Chaque cation K^+ et Rb^+ est bien

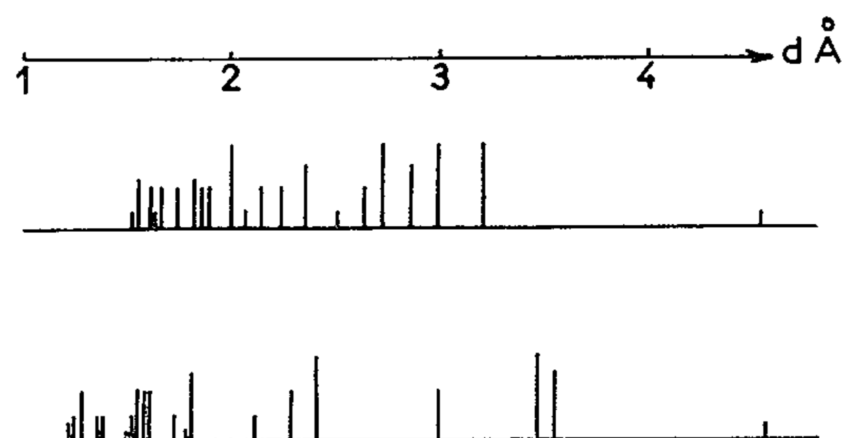


Fig. 3.

entouré de 6 anions $O^=$, qui appartiennent à des groupes peroxy $[O_2]^=$; mais, dans K_2O_2, les anions sont disposés suivant un octaèdre déformé, alors qu'ils le sont suivant un prisme trigonal déformé dans Rb_2O_2 (1). Le prisme trigonal ayant une symétrie inférieure à celle de l'octaèdre, la structure correspondante doit être plus favorable à un accroissement de symétrie par élévation de température seule. Des considérations volumiques paraissent moins favorables que les précédentes pour expliquer l'absence de variété cubique pour K_2O_2, bien que le rapport des rayons ioniques $r_{M^+}/r_{O_2^=}$ est nettement plus éloigné de 0,73 (0,621) que pour Rb_2O_2 (0,691); on a adopté pour $r_{O_2^=}$ la valeur vraisemblable 2,14 Å.

(*) Séance du 25 janvier 1965.

(1) H. Föppl, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 291, 1957, p. 12.

(*Sorbonne, Chaire de Chimie Minérale,* 1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et stéréochimie des nitriles β-chlorocrotoniques* cis *et* trans. Note (*) de M. **Roger Vessière** et Mlle **Yvonne Mialhe**, présentée par M. Marcel Delépine.

En milieu basique, le chloro-3 butène-3 nitrile subit une transposition par prototropie conduisant aux chloro-3 butène-2 nitriles *cis* et *trans*. La configuration spatiale de ces deux isomères a été établie par spectrographie R. M. N., infrarouge et par filiation chimique.

L'addition de chlorure d'hydrogène au butyne-2 nitrile conduit préférentiellement au chloro-3 butène-2 nitrile *trans*.

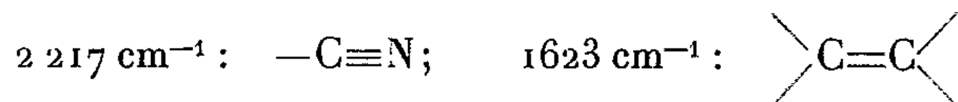
Dans le cadre d'une étude sur le mécanisme des substitutions nucléophiles sur un atome de carbone vinylique et de la transposition des produits de structure vinylacétique en produits de structure crotonique nous avons été amenés à synthétiser les chloro-3 butène-2 nitriles *cis* et *trans*.

A. *Isomérisation du chloro-3 butène-3 nitrile en chloro-3 butène-2 nitriles* cis *et* trans. — La pipéridine utilisée à très faible dose (7,5 % en mole) en solution dans l'éther anhydre provoque aisément, à froid, l'isomérisation du nitrile β-chlorovinylacétique. Du produit brut de la réaction on isole par distillation deux substances dont la pureté a été reconnue par chromatographie en phase gazeuse.

(I) $É_{730}$ 122,5-123°,5; d_4^{18} 1,084; n_D^{18} 1,4680.

R. M. théorique pour C_4H_4ClN : 24,90; mesuré : 25,77.

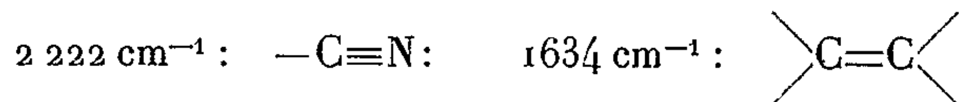
Le spectre infrarouge fait apparaître les maximums d'absorption suivants :



(II) $É_{13}$ 56-57°; d_4^{18} 1,094; n_D^{18} 1,4688.

R. M. théorique pour C_4H_4ClN : 24,90; mesuré : 25,81.

Spectre infrarouge :



Le rendement global en nitriles chlorés est de 88 %, le mélange étant constitué de 91 % de (I) et de 9 % de (II).

Les produits (I) et (II) constituent les deux stéréoisomères du chloro-3 butène-2 nitrile. Leur configuration est établie par l'étude de leurs spectres infrarouge et de R. M. N.

Les spectres infrarouges des produits (I) et (II) ont été comparés à celui du nitrile β-chlorovinylacétique. On note, dans chacun des premiers, un important glissement, vers les faibles longueurs d'onde, des raies de double et triple liaison qu'offre le dernier (>C=C<, 1642 cm^{-1};

$-C{\equiv}N$, 2 252 cm^{-1}). De telles dépressions sont révélatrices d'une conjugaison entre la double liaison éthylénique et la triple liaison nitrile.

La comparaison des spectres infrarouges des produits (I) et (II) permet de faire l'observation suivante : dans le spectre de (I) la fréquence attribuable au groupement $>C{=}C<$ est plus basse que celle relevée dans le spectre de (II). Un tel écart, déjà observé [(2) et (3)] dans les spectres des acides β-chlorocrotoniques *cis* et *trans* et de leurs esters éthyliques permet d'attribuer la configuration *cis* à (I), *trans* à (II).

L'étude des spectres de R. M. N. confirme ce résultat. En accord avec les constatations de Jones (2) et Le Noble (3) en série β-chlorocrotonique et celles de Vessière et Théron (4) sur les nitriles et esters β-bromocrotoniques, on observe pour le produit (I) de configuration *cis*, par rapport à (II) de configuration *trans* un déplacement du signal des protons méthyliques vers les champs faibles, alors que le signal du proton porté par le carbone éthylénique est déplacé vers les champs forts :

(I)	*cis :*	$=CH-$, 5,53.10^{-6};	$-CH_3$, 2,43.10^{-6};
(II)	*trans :*	$=CH-$, 5,63.10^{-6};	$-CH_3$, 2,33.10^{-6}.

Enfin l'hydrolyse sulfurique des nitriles (I) et (II) conduit respectivement aux amides β-chlorocrotoniques *cis*, F 109-110° et *trans*, F 101-102° [litt. (1), F_{cis} 109-110°; F_{trans} 99-101°].

L'isomérisation du nitrile β-chlorovinylacétique en nitriles β-chlorocrotoniques est influencée par divers facteurs : température, nature et concentration de la base, solvant.

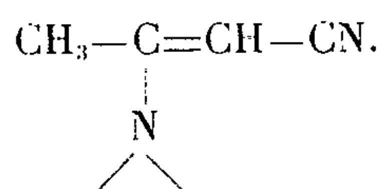
a. La vitesse de la transformation est une fonction croissante de la température du milieu réactionnel. La proportion relative des nitriles (I) et (II) formés est, par contre, indépendante de la température.

b. La vitesse de la réaction varie dans le même sens que la quantité de base ajoutée.

c. La rapidité de l'isomérisation est liée à la basicité du catalyseur. Les meilleurs résultats sont obtenus avec la pipéridine, la diéthylamine, la triéthylamine, la diméthylamine, la pipérazine.

d. La vitesse d'isomérisation ainsi que la proportion relative des deux isomères crotoniques formés dépendent de la nature du solvant. L'isomérisation est convenablement réalisée dans l'éther, l'alcool, le T. H. F. Le plus fort pourcentage de (II) est obtenu dans l'acétonitrile.

La réaction de prototropie est toujours accompagnée d'une réaction parasite de substitution mettant en jeu l'halogène et conduisant à un β-énaminonitrile



B. *Addition de chlorure d'hydrogène sur le butyne-2 nitrile.* — Cette addition a été réalisée dans divers solvants. En solution aqueuse HCl se fixe à chaud sur le nitrile tétrolique en conduisant au seul nitrile β-chlorocrotonique *trans* (Rdt 60 %). Dans le T. H. F., ce dernier nitrile est accompagné de β, β-dichlorobutane nitrile : $É_{13}$ 63,5-65°; d_4^{20} 1,234; n_D^{20} 1,4562. Il en est de même dans l'acide acétique. Dans l'éther, l'hexane, et contrairement à HBr ([4]), HCl ne se fixe pas sur le butyne-2 nitrile.

(*) Séance du 25 janvier 1965.

([1]) AUTENRIETH, *Ber.*, 29, 1896, p. 1666.
([2]) D. E. JONES, R. O. MORRIS, C. A. VERNON et R. F. M. WHITE, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 2349.
([3]) W. J. LE NOBLE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 3897.
([4]) R. VESSIÈRE et F. THÉRON, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 597.

(*Laboratoire de Chimie organique IV de la Faculté des Sciences, 17 ter, rue Paul-Collomp, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'incorporation de la radioactivité de l'acide trans-cinnamique* (^{14}C)-3 *dans la violanine, pigment floral de* Viola Cornuta. Note (*) de MM. **Jean Pla**, **Albert Ville** et **Henri Pachéco**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les fleurs violettes de *Viola Cornuta* incorporent faiblement et lentement dans leur pigment anthocyanique, la violanine (I), la radioactivité de l'acide trans-cinnamique (^{14}C)-3.

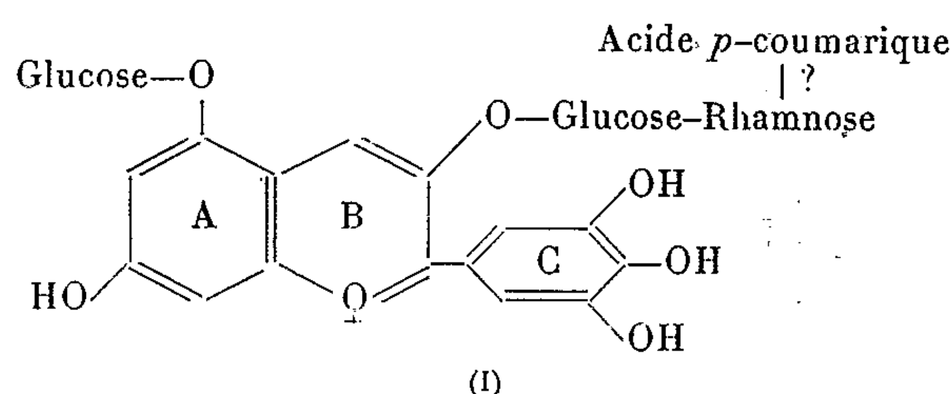
Les anthocyanes ont suscité de nombreux travaux chimiques, mais leur biogenèse est encore mal connue; les seuls résultats expérimentaux concernent l'incorporation dans la cyanidine par différentes plantes de précurseurs marqués au ^{14}C : acétate, phénylalanine, glucosyl-2'-trihydroxy-4.4'.6'-chalcone [(1), (2), (3)].

Pour contribuer à éclaircir ce problème particulier et dans le cadre d'une étude plus générale (4), nous avons étudié l'incorporation de la radioactivité de l'acide trans-cinnamique (^{14}C)-3 dans l'unique anthocyane des fleurs de *Viola Cornuta*, pigment que nous avons au préalable identifié à la violanine (5) (I).

Extraction. — Les pétales frais (100 g) sont abandonnés 48 h à 4° dans 800 ml de méthanol contenant 1 % d'une solution de HCl concentré; l'extraction est effectuée une deuxième fois de la même façon. Les deux solutions méthanoliques sont réunies et concentrées sous vide de moitié. A cet extrait sont ajoutés 40 ml d'une solution de sous-acétate de plomb à 36° Bé. Le précipité bleu apparu est essoré puis dissous dans 200 ml de méthanol contenant 15 % de HCl gazeux. Le chlorure de plomb est éliminé par filtration, la solution est évaporée à sec sous vide. Le résidu est dissous dans 25 ml de méthanol; le pigment est précipité par addition de 300 ml d'éther, puis purifié par chromatographie sur colonne de poudre de cellulose (Solkafloc BW 200; hauteur, 35 cm; diamètre, 4 cm; solvant d'entraînement, AcOH; HCl concentré; H_2O, 15-3-82).

Identification. — Le pigment a un spectre caractérisé par trois maximums à 281, 308 et 548 mμ (méthanol contenant 0,1 % d'une solution de HCl concentré). Le maximum à 308 mμ est caractéristique d'un anthocyane contenant le reste *p*-coumaryle (6). L'hydrolyse acide (pigment 30 mg, 3 ml d'une solution de HCl, 3 N; ébullition 3 mn) libère du D-glucose, du L-rhamnose et de la delphinidine; l'hydrolyse alcaline (pigment 10 mg, 3 ml de NaOH, 2 N; température ambiante, 2 h) libère de l'acide *p*-coumarique. Tous ces produits de dégradation ont été identifiés par chromatographie sur papier. Ces éléments laissaient supposer que l'anthocyane

de *Viola Cornuta* est identique à la violanine [5] (I); l'identité des spectres infrarouges (KBr) a confirmé ce point de vue.



(I)

Toutefois deux faits ne s'accordaient pas avec la structure proposée [5] :

— l'hydrolyse libère glucose et rhamnose sensiblement dans la proportion 2-1;

— les spectres des deux pigments ne montrent pas d'épaulement entre 410 et 450 mμ, alors que les spectres des anthocyanes dont l'oxhydrile en 5 est libre présentent cette particularité. Ces considérations nous avaient amenés à penser que la violanine comporte un reste glucosyle en 5. Nous étions parvenus à ce stade, quand furent publiés les résultats de travaux sur la structure de la violanine de *Solanum Melongena*; des arguments en partie différents ont conduit leurs auteurs à la même conclusion que la nôtre. Cependant, une imprécision subsiste, concernant la position du reste *p*-coumaryle [(7), (8)].

Biogenèse. — Les expériences ont été effectuées en mai sur des plants cultivés en pot et au début de leur floraison. Le pédoncule floral, situé le plus haut sur une tige, est coupé, puis plongé dans une solution aqueuse de trans-cinnamate de potassium (^{14}C)-3 (1,2 mg dans 3 ml; activité, 250 μCi/mM). L'absorption est complète au bout de quatre jours. Au fur et à mesure de la floraison, les fleurs sont prélevées et la violanine est extraite suivant la technique décrite plus haut.

	Violanine extraite.		
		Activité spécifique	
Temps (jours).	Quantité (mg).	en cp/mn/mg.	en cp/mn/mM.
12	4,4	4,6	4 390 ± 477
21	1,7	11,5	10 980 ± 2 480

Les deux échantillons réunis donnent un mélange d'activité spécifique : 6 650 ± 850 cp/mn/mM; 5,4 mg de ce mélange sont soumis à une hydrolyse alcaline ménagée pour effectuer la désacylation. La violanine désacylée est purifiée par chromatographie sur papier Whatmann n° 1 (butanol-*n*, HCl concentré, H_2O : 7-2-3); les R_f sont respectivement :

— violanine désacylée : 0,19;

— violanine : 0,81;

— acide *p*-coumarique : 1.

La violanine désacylée est éluée à l'aide du méthanol et dosée par mesure de la densité optique de la solution à 548 mμ; le solvant est évaporé; l'activité de la violanine désacylée est 6 900 ± 950 cp/mn/mM. Ces résultats tendent à montrer :

— qu'il y a une faible et lente incorporation de la radioactivité de l'acide transcinnamique (^{14}C)-3 dans la violanine;

— que toute la radioactivité paraît localisée dans la violanine désacylée, probablement en 2;

— que l'acide *p*-coumarique ne paraît pas se former par hydroxylation de l'acide cinnamique;

— que l'hydroxylation du noyau C doit s'effectuer après incorporation de l'acide cinnamique dans un précurseur de la violanine.

(*) Séance du 25 janvier 1965.

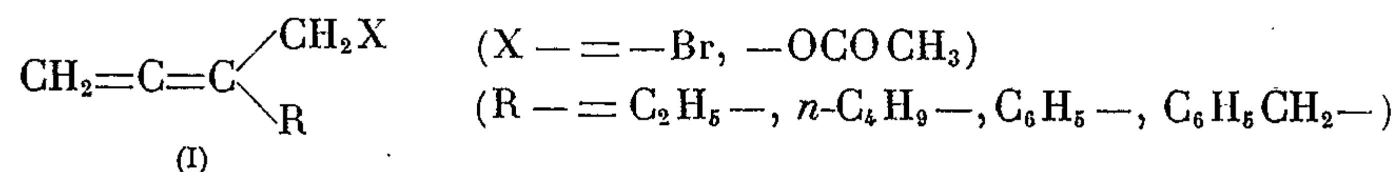
(1) H. Grisebach, *Z. Naturforsch.*, 12 *b*, 1957, p. 227-231; 13 *b*, 1958, p. 335-336.
(2) H. Grisebach et L. Patscke, *Z. Naturforsch.*, 16 *b*, 1961, p. 643-647.
(3) H. Grisebach, *Planta Medica*, 1962, p. 385-397.
(4) A. Ville et H. Pachéco, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 312; 258, 1964, p. 3110.
(5) P. Karrer et G. de Meuron, *Helv. Chem. Acta*, 16, 1933, p. 292; échantillon de référence fourni par P. Karrer.
(6) J. B. Harbone, *Biol. J.*, 70, 1958, p. 22-28.
(7) K. Takeda, Y. Abe et K. Hayashi, *Proc. Jap. Acad.*, 39, 1963, p. 225-229.
(8) K. Takeda et K. Hayashi, *Bot. Mag. Jap.*, 76, 1963, p. 206-214.

(*Institut national des Sciences appliquées,*
Service de Chimie Biologique,
20, *avenue A. Einstein, Villeurbanne, Rhône.*)

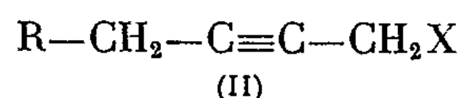
CHIMIE ORGANIQUE. — *Chromatographie de composés alléniques et diéniques conjugués : isomérisation par les « supports inertes ».* Note (*) de MM. **Élie Michel** et **Clément Troyanowsky**, présentée par M. Georges Champetier.

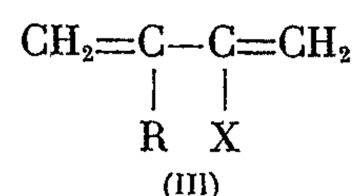
La chromatographie en phase gazeuse de divers composés alléniques et diéniques conjugués a mis en évidence une isomérisation marquée par les « supports inertes » des phases stationnaires. Cette action se manifeste encore avec les supports les plus dépourvus d'action adsorbante et même par contact prolongé avec des billes de verre. Très importante pour les bromures alléniques et diéniques conjugués, elle est moins notable sur la plupart des acétates correspondants.

L'étude des transpositions qui interviennent dans certaines réactions du dibromo-1.4 butyne-2 [1] a permis de préparer des composés du type suivant :



Les réactions qui donnent naissance à ces corps conduisent également, en proportions variables selon la nature des substituants, aux isomères acétyléniques (II) ou diéniques conjugués (III) [1] :





Le dosage des constituants de ces mélanges devrait être possible en associant la chromatographie en phase gazeuse et la spectrophotométrie infrarouge, les allènes et diènes conjugués présentant des bandes caractéristiques intenses.

On observe, en fait, que des mélanges, qui apparaissent différents à l'examen infrarouge, donnent des chromatogrammes pratiquement identiques.

La possibilité d'isomérisations au cours de chromatographies en phase gazeuse est connue, spécialement dans le cas de composés fragiles; mais la littérature indiquant les constantes physiques de plusieurs corps voisins de ceux que nous avons préparés, constantes déterminées après purification chromatographique, il nous a paru utile de préciser ce qu'on pouvait attendre de cette technique dans le cas de tels composés.

L'étude du phénomène confirme que ces produits subissent une isomérisation ou une polymérisation importantes, voire totales, au contact des supports « inertes » utilisés en chromatographie gazeuse. L'action de ces supports a été suivie dans des conditions (température et temps de contact) comparables à celles des chromatographies. Les comparaisons ont porté sur des supports d'emploi courant, dits « Chromosorb », des types P, W

et W enduit de méthyl-silicones (Société Johns-Manville). Tous ces supports sont des argiles calcinées puis lavées aux acides, mais les Chromosorb W ont en outre subi une fusion alcaline, qui élimine l'oxyde de fer originellement présent et transforme la structure cristalline, avec diminution de la surface spécifique. L'imprégnation par des méthylsilicones du Chromosorb W est destinée à réduire les traînées des pics, trainées dues en général aux effets d'adsorption.

On constate que :

— le Chromosorb P a, dans tous les cas, une action isomérisante très marquée;

— les Chromosorb W et W enduit de méthyl-silicones agissent moins sur les corps étudiés; les acétates alléniques ne sont pas très altérés, mais les bromures alléniques, ainsi que les diènes conjugués, subissent encore une transformation profonde.

Dans le cas du bromo-1 éthyl-2 butadiène-2.3, le contact de billes de verre de faible diamètre, aux températures utilisées dans les chromatographies, entraîne également une isomérisation notable, supérieure à celle provoquée par les Chromosorb W.

Il est donc évident, si l'on a affaire à des composés peu stables, que la chromatographie en phase gazeuse donne des résultats souvent dépourvus de sens. Les transformations observées tiennent vraisemblablement à deux causes :

— un effet d'adsorption, car les Chromosorb W, dont la surface spécifique est inférieure à celle du Chromosorb P, ont une action moins destructrice; il faut cependant noter que les deux Chromosorb W (simple ou enduit de méthyl-silicones), conduisent aux mêmes résultats, bien que le second présente, en principe, des effets d'adsorption moindres;

— peut-être également la présence de traces d'acides. Les supports inertes sont couramment purifiés par des traitement chlorhydriques répétés, et le Chromosorb P, après des lavages répétés par l'ammoniaque diluée, suivis d'une calcination (1 h à 900°C), présente une action isomérisante diminuée.

L'alcalinité des Chromosorb W ne joue probablement aucun rôle dans les résultats obtenus, puisque des billes de verre, dont la réaction est légèrement alcaline, possèdent aussi une action isomérisante. Quoi qu'il en soit, l'emploi de supports à réaction acide semble particulièrement déconseillé dans l'étude de produits fragiles.

Partie expérimentale. — On met en contact, dans un tube de pyrex scellé sous pression réduite, environ 0,5 g de support inerte et 0,25 g de produit, ce dernier préparé sous courant d'azote R. On porte à une température voisine de celle de la chromatographie, pendant un temps peu différent du temps de rétention mesuré. Le produit est ensuite extrait

par de l'éther, ce dernier chassé à température ambiante, et l'on compare les spectres infrarouges des produits avant et après traitement (bandes à 1950 et 855 cm^{-1} pour les alléniques, à 2 250 cm^{-1} pour les acétyléniques, à 1585 cm^{-1} pour les diènes conjugués, doublet à 890-910 cm^{-1} pour les allènes α-bromés). Dans les essais témoins, les tubes ne renferment que le produit étudié.

Les températures et durées d'expérience sont les suivantes :

Bromo-1 éthyl-2 butadiène-2.3	10 mn à 130°C
Bromo-1 *n*-butyl-2 butadiène-2.3	15 mn à 130°C
Bromo-1 benzyl-2 butadiène-2.3	30 et 45 mn à 180°C
Bromo-1 phényl-4 butyne-2	30 et 45 mn à 180°C
Acétoxy-1 éthyl-2 butadiène-2.3	10 mn à 130°C
Acétoxy-2 benzyl-3 butadiène-2.3	15 mn à 130°C
Acétoxy-1 *n*-butyl-2 butadiène-2.3	45 mn à 180°C
Acétoxy-1 phényl-4 butyne-2	45 mn à 180°C

Les essais témoins montrent que les acétates et le bromo-1 phényl-4 butyne-2 ne sont pas altérés en l'absence de Chromosorb, alors que les bromures alléniques subissent déjà une altération thermique; on constate en effet une diminution des bandes alléniques, et une nette augmentation de la bande de diène conjugué à 1 585 cm^{-1}.

En présence de Chromosorb P, les bromures alléniques sont à peu près totalement transposés en diènes conjugués, qui polymérisent plus ou moins complètement; les bandes alléniques disparaissent des spectres. Le bromo-1 phényl-4 butyne-2, pour sa part, ne présente alors plus aucune bande caractéristique d'une liaison multiple. Avec les acétates alléniques, les bandes alléniques diminuent, tandis qu'augmentent les bandes de diènes conjugués; dans le cas de l'acétoxy-2 benzyl-3 butadiène-1.3 (qui renferme au départ un peu d'allénique), la bande allénique diminue tandis que la bande de diène conjugué disparaît. Enfin, l'acétoxy-1 phényl-4 butyne-2 semble subir aussi une certaine altération, puisqu'on voit augmenter la bande allénique, très faible au départ.

En présence des Chromosorb W, les acétates sont stables, à l'exception de l'acétoxy-2 benzyl-3 butadiène-1.3, dont le spectre présente les mêmes bandes qu'avant traitement, mais avec une diminution des intensités relatives des bandes alléniques et de diène conjugué, ce qui doit correspondre à la présence dans le produit d'un peu de polymère. Pour les bromures, on constate une transposition partielle du bromo-1 phényl-4 butyne-2, dont le spectre présente alors une assez forte bande de diène conjugué; si les bromures alléniques ne sont pas totalement détruits, comme c'est le cas avec le Chromosorb P, on observe néanmoins une forte diminution des bandes alléniques, associée à l'augmentation des bandes de diène conjugué, le phénomène étant spécialement marqué avec le bromo-1 benzyl-2 butadiène-2.3.

Il apparaît donc bien que les bromures α-alléniques ne sont pas justiciables de la chromatographie en phase gazeuse, et que même un bromure acétylénique (bromo-1 phényl-4 butyne-2) est fortement altéré. Dans le cas des acétates (exception faite de l'acétoxy-2 benzyl-3 butadiène-1.3), la chromatographie est possible à condition d'utiliser un support inerte d'excellente qualité, mais les supports de grande surface spécifique semblent à proscrire, ainsi que ceux qni n'out pas subi des lavages alcalins.

(*) Séance du 21 décembre 1964.
(1) E. Michel et C. Troyanowsky, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3048.

(*École Supérieure de Physique et de Chimie,*
Laboratoire de Chimie physique,
10, *rue Vauquelin, Paris,* 5e.)

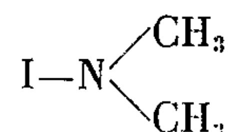
CHIMIE ORGANIQUE. — *Action, dans diverses conditions, du diméthylformamide sur les chlorophosphazènes cycliques.* Note (*) de MM. **Jacques Parrod** et **René Pornin**, présentée par M. Georges Champetier.

Le diméthylformamide réagit rapidement à 50° avec les chlorures de phosphonitrile trimère et tétramère, pour former la chloro-N diméthylamine. A la température ordinaire, les réactifs précédents additionnés d'iodure de potassium donnent l'iodo-N diméthylamine. Une solution chloroformique de ce composé, agitée avec du mercure ou de la poudre de cobalt, forme des combinaisons de formules respectives : $Hg(IN(CH_3)_2)_3$ et $Co(IN(CH_{32})_2$.

Des essais effectués en vue de préparer des iodures de phosphonitrile n'ont pas eu de succès, mais nous ont permis d'observer quelques réactions originales.

Lorsque le chlorure de phosphonitrile trimère (45 g) est dissous en même temps que l'iodure de potassium (135 g) dans le diméthylformamide (850 ml), à 20°C, le mélange prend peu à peu l'apparence d'une gelée rouge vif. Après 18 h, l'addition d'eau (4 000 ml) provoque la formation d'un précipité brun, qui filtré et cristallisé à plusieurs reprises dans le chloroforme, se présente en aiguilles de couleur brune, F 153° (déc.), solubles dans les solvants aromatiques et chlorés, l'acétone, le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, les alcools, insolubles dans la plupart des autres solvants usuels.

Sa composition correspond à l'iodo-N diméthylamine :



Analyse élémentaire :

	C %.	H %.	N %.	I %.
Trouvé....................	14,70	3,71	8,11	73,80
Calculé pour C_2H_6NI.........	14,01	3,51	8,14	74,26

Rashig [1] a attribué cette constitution à un produit pour lequel il ne donne pas d'analyse, mais seulement l'indication du rapport N/I = 1,14 Comme propriétés, il mentionne sa couleur et son instabilité.

En répétant les opérations qu'il indique, nous avons en effet obtenu une substance déliquescente, alors que la nôtre est très stable à l'air humide et insoluble dans l'eau. Ce sont donc des composés différents.

Une confirmation de la formule de constitution que nous proposons, résulte de ce qu'en l'absence d'iodure de potassium, le chlorure de phosphonitrile trimère (11,6 g) réagit sur le diméthylformamide (50 ml) à 50°. Après 2 h de contact, le mélange a pris une couleur rouge; on isole par distillation quelques centimètres cubes de chloro-N diméthylamine,

$É_{760}$ 46°, identique au composé obtenu par Cain [2] en suivant une voie différente.

Il ne nous a pas été possible de passer de celui-ci au dérivé iodé, sous l'action de l'iodure de potassium.

L'iodo-N diméthylamine possède la propriété curieuse de réagir avec le mercure. Il suffit d'agiter sa solution chloroformique à 3 % avec ce métal, pour observer sa décoloration accompagnée d'un dégagement de chaleur, puis la formation de cristaux, dont on achève la précipitation par un excès d'éther. Après plusieurs cristallisations dans le chloroforme, le produit se présente en aiguilles jaune clair, F 135° (déc.), solubles dans les solvants usuels, les alcools, insolubles dans l'eau, l'éther, les alcanes.

Sa composition centésimale correspond à la formule $Hg(IN(CH_3)_2)_3$

Analyse :

	C %.	H %.	N %.	I %.	Hg %.
Trouvé	10,66	2,67	5,11	53,40	29,38
Calculé pour $C_6H_{18}N_3I_3Hg$	10,10	2,52	5,89	53,43	29,05

Chauffé à 170° dans l'acide sulfurique, il donne l'iodure mercurique.

Nous avons tenté de généraliser à d'autres métaux la réaction du mercure; le cobalt pulvérulent, dans les mêmes conditions, conduit à une combinaison cristallisée, F 178°, ayant des solubilités identiques à celles décrites pour le composé mercurique et dont la composition centésimale correspond à $Co(IN(CH_3)_2)_2$

Analyse :

	C %.	H %.	N %.	I %.	Co %.
Trouvé	12,44	3,07	6,85	62,20	14,02
Calculé pour $C_4H_{12}N_2I_2Co$	11,97	2,99	6,98	63,34	14,71

(*) Séance du 4 janvier 1965.

(1) Rashig, *Ann. Chem.*, 303, 1898, p. 222.
(2) Cain, *Berichte*, 38, 1905, p. 2715.

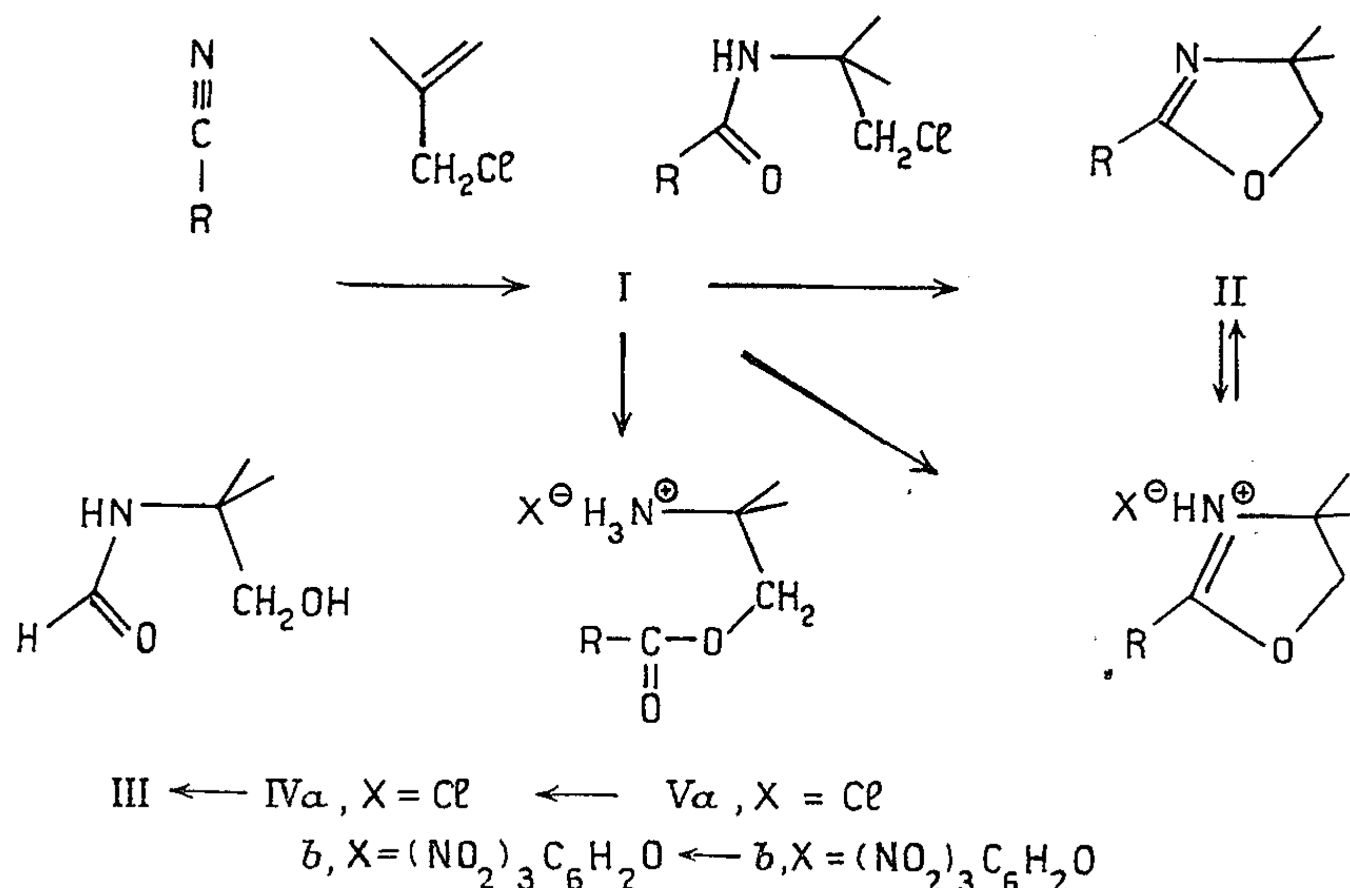
(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques oxazolines et dérivés de l'amino-2 méthyl-2 propanol-1 obtenus selon Ritter à partir de nitriles et de chlorure de méthallyle.* Note (*) de MM. **Sylvestre Julia** et **Christos Papantoniou**, présentée par M. Georges Champetier.

Conformément à un travail antérieur (1), le chlorure de méthallyle et quelques nitriles conduisent en présence d'acide sulfurique aux amides chlorées (I). On précise ensuite les conditions nécessaires pour leur faire subir diverses transformations classiques dues à la proximité de leurs fonctions.

Dans le cadre d'une autre étude, nous avons été amenés à refaire un travail de R. M. Lusskin et J. J. Ritter (1) sur la réaction des nitriles avec le chlorure de méthallyle en présence d'acide sulfurique. Cette réaction donne facilement les amides chlorées (I) à condition de modifier le procédé expérimental original et d'éviter toute élévation de température pendant les opérations. Nous avons ainsi obtenu : (I), $R = CH_3$, F 61°, $C_6H_{12}NOCl$ (2) [litt : F 200° (1)]; $R = C_6H_5$, F 84° [litt. : F 130° (1), 84° (3), (4)]; $R = C_6H_5CH_2$, F 97° [litt. : F 98°,5 (1)]; $R = C_2H_5O_2C—CH_2$, huile [litt. : F 124° (1)]; $R = H_2N—CO—CH_2$, F 142°, $C_7H_{13}N_2O_2Cl$; $R = CH_2 = CH—$, F 94° [litt. : F 94° (5)].

Comme certains auteurs [(1), (3)] l'ont déjà mentionné, l'amide chlorée (I), $R = C_6H_5$ est transposée par la chaleur en chlorhydrate d'oxazoline (V *a*, $R = C_6H_5$) F 146° [litt. : F 150° (3)], λ_{max} 242 mμ, $\varepsilon = 12\,600$, alors que l'amide chlorée avait λ_{max} 226 mμ et $\varepsilon = 10\,300$. Ce chlorhydrate traité par la soude libère effectivement l'oxazoline (II), $R = C_6H_5$, Éb$_{10}$ 125°, F 20° (6), dont le picrate (Vb), $R = C_6H_5$ a F 132° à condition d'être préparé et recristallisé en milieu anhydre. Si ce dernier picrate est recristallisé dans l'alcool aqueux, on obtient le picrate de l'amino-ester (IV *b*), $R = C_6H_5$, F 181°, $C_{17}H_{18}O_9N_4$.



Les amides chlorées (I), $R = CH_3$ et C_6H_5 sont cyclisées par la potasse dans l'alcool en oxazolines correspondantes (II) caractérisées par leurs picrates (V *b*), $R = CH_3$, F 165°, $C_{12}H_{14}O_8N_4$ et $R = C_6H_5$, F 132°. Mais ce traitement transforme l'amide chlorée (I), $R = C_6H_5CH_2$ en amide-alcool (III), $R = C_6H_5CH_2$, F 73° ([11]), $C_{12}H_{17}NO_2$. Les amides chlorées (I), $R = C_6H_5$ et $C_6H_5CH_2$ ont été cyclisées par le fluoroborate d'argent dans le chlorure de méthylène en oxazolines (II), $R = C_6H_5$ et $R = C_6H_5CH_2$ dont le picrate $C_{18}H_{18}O_8N_4$ a F 152°.

Les trois picrates d'oxazolines (V *b*, $R = CH_3$, C_6H_5 et $C_6H_5CH_2$) recristallisés dans l'alcool aqueux sont transformés en picrates des aminoesters (IV *b*) : $R = CH_3$, F 134°, $C_{12}H_{16}O_9N_4$; $R = C_6H_5$, F 181°; $R = C_6H_5CH_2$, F 164°, $C_{18}H_{20}O_9N_4$.

Les amides chlorées (I) en solution dans l'alcool aqueux à reflux ([8]), donnent facilement les chlorhydrates d'aminoesters (IV *a*) : $R = CH_3$, F 175°, $C_6H_{14}NO_2Cl$; $R = C_6H_5$, F 224° ([8]); $R = C_6H_5CH_2$, F 159° et $R = C_2H_5O_2C—CH_2$, F 136°, $C_9H_{18}NO_4Cl$. Ces chlorhydrates sont transformés par une solution aqueuse de picrate de sodium en picrates des aminoesters (IV *b*) identiques à ceux déjà obtenus plus haut.

Finalement, les chlorhydrates des aminoesters (IV *a*) traités par une solution aqueuse d'ammoniaque, donnent les amides-alcools (III) : $R = CH_3$, F 85° ([9]), $C_6H_{13}NO_2$; $R = C_6H_5$, F 89° ([10]) et $R = C_6H_5CH_2$, F 73° ([11]) identique à celui déjà obtenu plus haut.

Toutes ces transformations mettent en jeu la migration classique des groupements acyles de l'azote à l'oxygène ou *vice versa* ([12]).

(*) Séance du 18 janvier 1965.

(1) *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 5577.

(2) Tous les produits mentionnés ont des spectres infrarouges conformes à leurs structures et ceux caractérisés par leurs formules moléculaires ont donné des analyses correctes.

(3) V. B. Schatz et L. B. Clapp, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 5113.

(4) G. H. Coleman, G. M. Mullins et E. Pickering, *Ibid.*, 50, 1928, p. 2739.

(5) H. Plaut et J. J. Ritter, *Ibid.*, 73, 1951, p. 4076.

(6) Constantes en accord avec : *a*. R. N. Boyd et R. H. Hansen, *Ibid.*, 75, 1953, p. 5896; *b*. P. Allen Jr et J. Ginos, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 2759 et *c*. D. H. Powers et coll. (8); mais pas avec R. M. Lusskin et J. J. Ritter (1) qui indiquent F 87°,5.

(7) F en accord D. H. Powers et coll. (8) et V. B. Schatz et coll. (3).

(8) D. H. Powers, V. B. Schatz et L. B. Clapp, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 907.

(9) A. W. Campbell et P. F. Tyron, *Chem. Abstr.*, 48, 1954, p. 2011 indiquent cet amide-alcool sans précisions.

(10) D. H. Powers et coll. (8) et R. N. Boyd et coll. (6 a) indiquent F 90°.

(11) O. K. Behrens, J. Corse, R. G. Jones, M. J. Mann, Q. F. Soper, F. R. Van Abeele et M. C. Chiang, *Chem. Abstr.*, 43, 1949, p. 2270 *i* indiquent cet amide-alcool comme étant une huile.

(12) L. A. Cohen et B. Witkop, *Molecular rearrangements*, édité par P. de Mayo, vol. 2, p. 992, Interscience Publishers, 1964.

(*École Nationale Supérieure de Chimie,*
11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Généralisation de la transposition allylique au cas des organométalliques* α, γ*-insaturés*. Note (*) de Mme **Léone Miginiac-Groizeleau**, MM. **Philippe Miginiac** et **Charles Prévost**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans son action sur un composé à groupement $\rangle C=O$, le dérivé métallique d'un halogénure α-éthylénique γ-insaturé (éthylénique ou acétylénique) donne lieu à la même transposition que le dérivé métallique correspondant à un halogènure α-éthylénique simple.

On sait que les organométalliques α-éthyléniques se condensent aux dérivés carbonylés et à l'anhydride carbonique en donnant, la plupart du temps, une transposition allylique totale [(1) à (5)].

Il était intéressant d'étudier ce qu'il en advient dans le cas d'organométalliques α, γ-insaturés. Notre étude comparative a été conduite à l'aide des trois bromures suivants :

(I) $C_2H_5-CH=CH-CH_2Br$ (6),

(II) $CH_2=CH-CH=CH-CH_2Br$ [(7), (8)],

(III) $HC\equiv C-CH=CH-CH_2Br$ (9).

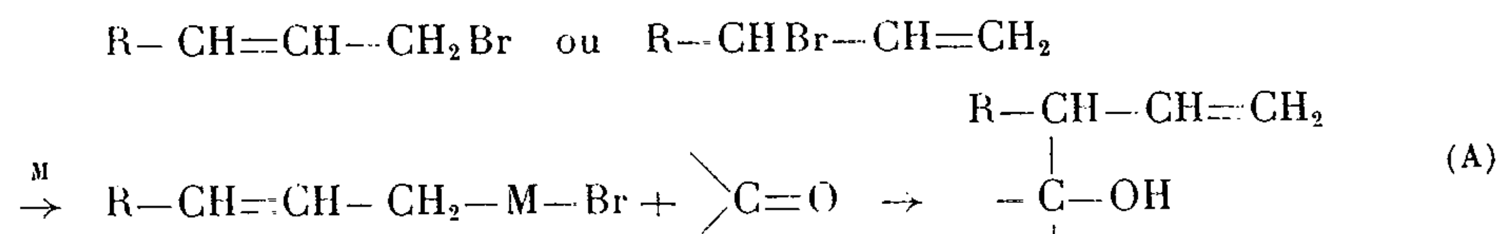
L'emploi du bromure (I), aisément accessible, nous a conduits à des produits dont il était facile de prévoir la structure mais dont les caractéristiques physiques et spectrales ont servi d'élément de référence pour l'identification des produits dérivant des bromures (II) et (III).

1. *Conditions d'obtention des dérivés métalliques.* — A condition d'opérer à 0° et en milieu dilué, le bromure (I) donne avec de bons rendements un dérivé magnésien dans l'éther; il forme également un organozincique en opérant dans le tétrahydrofuranne (4).

Le magnésien du chlorure $CH_2=CH-CH=CH-CH_2Cl$ peut se préparer dans l'éther en opérant en solution très diluée (7), mais il est plus facile de transformer le bromure (II) en organozincique au sein du tétrahydrofuranne (8).

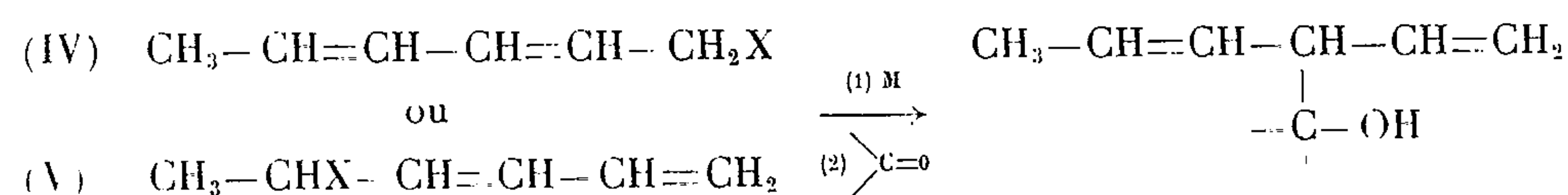
Le bromure (III), comme le bromure (I), donne facilement naissance à un organomagnésien et à un organozincique; il faut cependant prendre soin de maintenir constamment l'un ou l'autre des dérivés organométalliques ainsi préparés en dessous de 5°. Au-dessus de cette température, le dérivé organométallique subit une modification telle que sa condensation ultérieure ne fournit pratiquement pas le produit attendu; il faut sans doute rapprocher cette évolution de celle observée dans le cas des organométalliques dérivant du bromure de propargyle au sein de l'éther (10), du tétrahydrofuranne (4) et du γ-dihydropyranne (11).

2. *Action sur les aldéhydes et cétones.* — L'organomagnésien (ou l'organozincique) correspondant au bromure (I) réagit avec de bons rendements (79-90 %) sur l'aldéhyde hexylique et la cyclohexanone, suivant le schéma réactionnel bien connu :



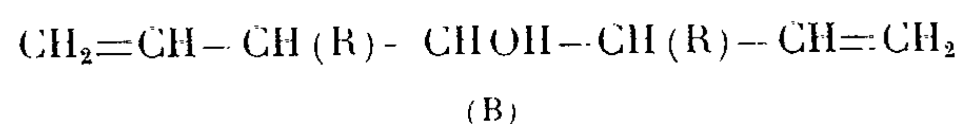
De même, le zincique du bromure (II), condensé à la cyclohexanone, l'aldéhyde benzoïque et l'aldéhyde hexylique permet d'obtenir dans de bonnes conditions (Rdt 70-84 %) les alcools du type (A) (R : $-CH=CH_2$). L'un de nous avait d'ailleurs déjà montré que le magnésien du chloro-1 pentadiène-2.4, condensé à l'aldéhyde hexylique, engendrait ce même type d'alcool [7].

Nous avons vérifié que ce renversement total de structure avait également lieu avec l'organomagnésien du chloro-1 hexadiène-2.4 (IV) (X = Cl), l'organomagnésien du chloro-5 hexadiène-1.3 (V) (X = Cl) [7] et l'organozincique du bromo-1 hexadiène-2.4 (IV) (X = Br) :



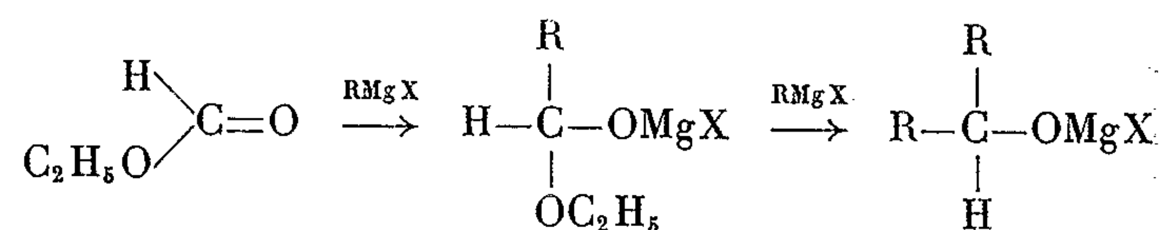
Enfin le magnésien (ou le zincique) du bromure (III), condensé à la cyclohexanone, l'aldéhyde benzoïque et l'aldéhyde hexylique, fournit uniquement le produit de transposition allylique (A) (R : $-C\equiv CH$) (Rdt 55-64 %); il n'a pas été possible de déceler l'intervention d'une transposition propargylique, théoriquement possible si l'on applique le principe de vinylogie.

3. *Action sur le formiate d'éthyle.* — Young [12] a montré la présence de l'alcool (B) (R : $-CH_3$)



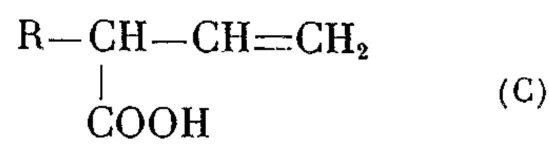
dans les produits de l'action du formiate d'éthyle sur le bromure de crotylmagnésium. Reprenant cette expérience à l'aide du bromo-1 pentène-2, nous avons obtenu uniquement l'alcool (B) (R : $-C_2H_5$) (Rdt 80 %). Ce résultat est en accord avec le schéma réactionnel généralement admis pour rendre compte de l'action d'un dérivé magnésien sur un ester, compte

tenu de la transposition allylique qui peut avoir lieu chaque fois qu'intervient un magnésien α-éthylénique :



Le zincique du bromure (II) nous a fourni uniquement l'alcool (B) (R : $-CH=CH_2$) (Rdt 80 %). Quant au bromure (III), son organomagnésien nous a conduits avec un bon rendement (56 %) à l'alcool (B) (R : $-C\equiv CH$), mais il ne nous a pas été possible d'obtenir un produit de condensation à partir de son organozincique.

4. *Action sur l'anhydride carbonique.* — La carbonatation du magnésien (ou du zincique) du bromure (I) mène uniquement à l'acide (C) (R : $-C_2H_5$) (Rdt 53 %) :

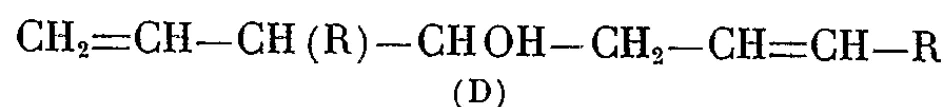


La carbonatation du zincique du bromure (II) donne également l'acide (C) (R : $-CH=CH_2$) (Rdt 29 %).

Les essais de carbonatation faits sur l'organozincique du bromure (III) ont été sans succès; en opérant avec l'organomagnésien, on obtient en quantité appréciable un produit correspondant à l'acide, mais celui-ci ne peut être distillé sans explosion.

5. *Action sur le* N, N-*diméthylformamide.* — Un travail récent [2] a montré que l'action, à froid, d'un magnésien α-éthylénique sur un amide N, N-disubstitué conduisait à une cétone sans transposition allylique.

Il semblait donc possible d'obtenir, en opérant à plus haute température et avec le N, N-diméthylformamide, un alcool de structure (D) :



L'addition, à reflux de l'éther, d'un défaut de N, N-diméthylformamide au magnésien du bromure (I) nous a fourni, à côté d'importants résidus, une fraction ($\acute{E}_{16}$ 90°) (Rdt 36 %) souillée d'un dérivé carbonylé et d'une amine. Après purification à l'aide du réactif T de Girard et d'une solution diluée d'acide chlorhydrique, ce produit s'est révélé identique à l'alcool symétrique (B).

Cette réaction ne conduisant pas à l'alcool attendu (D) mais à l'alcool (B), facilement accessible à partir du formiate d'éthyle, nous n'avons pas persévéré dans cette voie.

En résumé, dans son action sur un composé à groupement $>C=O$, le dérivé métallique d'un halogénure α-éthylénique γ-insaturé (éthylénique

ou acétylénique) donne lieu à la même transposition que le dérivé métallique correspondant à un halogénure α-éthylénique simple.

Du point de vue pratique, cette étude a montré que les halogénures α, γ-insaturés peuvent être, par l'intermédiaire de leurs organométalliques, des agents de synthèse intéressants; les détails opératoires ainsi que quelques applications de ces réactions feront l'objet d'une publication au *Bulletin de la Société chimique de France.*

(*) Séance du 25 janvier 1965.

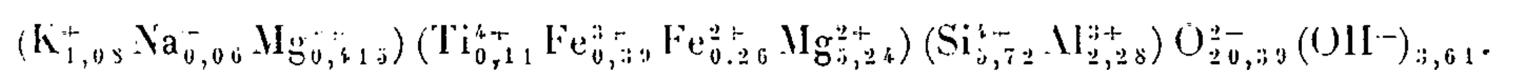
(1) R. H. DEWOLFE et W. G. YOUNG, *Chem. Rev.*, 56, 1956, p. 753.
(2) M. ANDRAC, *Ann. Chim.*, (13), 9, 1964, p. 287.
(3) S. J. PIASECZYNSKY, *Ph. D.*, 1963, University of California, Los Angeles.
(4) M. GAUDEMAR, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 974.
(5) M. GAUDEMAR, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1475.
(6) M. BOUIS, *Ann. Chim.*, (10), 9, 1928, p. 402.
(7) PH. MIGINIAC, *Ann. Chim.*, (13), 7, 1962, p. 445.
(8) CH. PRÉVOST, PH. MIGINIAC et L. MIGINIAC-GROIZELEAU, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2485.
(9) H. B. HENBEST, E. R. H. JONES et I. M. S. WALLS, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 3646.
(10) M. GAUDEMAR, *Ann. Chim.*, (13), 1, 1956, p. 161.
(11) L. MIGINIAC-GROIZELEAU, *Ann. Chim.*, (13), 6, 1961, p. 1071.
(12) W. G. YOUNG et J. D. ROBERTS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 649.

(Laboratoire de Chimie organique I,
Faculté des Sciences,
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

MINÉRALOGIE. — *Transformation rapide d'un interstratifié vermiculite-biotite en vermiculite par traitement oxydant en présence de* NaCl. Note (*) de MM. **Raymond Wey**, **Ronan Le Dred** et **Jean Schoenfelder**, présentée par M. Jean Wyart.

Un interstratifié vermiculite-biotite traité par une solution de NaCl et de H_2O_2 subit une transformation interne. Il y a oxydation du Fe (II) et libération d'ions K^+. Il se forme une vermiculite pure.

Le minéral utilisé est un mica vermiculitisé commercial provenant des Mines de Pélaboroa du Transvaal. Il se présente sous forme de paillettes cristallines de diamètre compris entre 1 et 2 mm, ayant 55 % de ses feuillets fermés par des ions K^+, les autres contenant surtout des ions Mg^{++} échangeables. C'est un interstratifié non régulier dont la structure a été étudiée par R. Wey et E. Wilhelm [(1), (2)]. La formule structurale développée pourrait s'écrire



$$(K^+_{1,08}\,Na^+_{0,06}\,Mg^{++}_{0,415})\,(Ti^{4+}_{0,11}\,Fe^{3+}_{0,39}\,Fe^{2+}_{0,26}\,Mg^{2+}_{5,24})\,(Si^{4+}_{5,72}\,Al^{3+}_{2,28})\,O^{2-}_{20,39}\,(OH^-)_{3,61}.$$

Les ions K^+ ne sont pas échangeables.

Le minéral mis au contact d'une solution d'un chlorure alcalin à 25°C possède à côté de la propriété d'échanger les ions des feuillets vermiculite, celle d'absorber une certaine quantité de sel fonction de la concentration de la solution. Des trois sels étudiés (LiCl, NaCl, KCl), NaCl est celui qui est le plus absorbé et le seul à produire à température ordinaire une extension des feuillets dans la direction perpendiculaire à leur plan (résultats non publiés). Après un contact de trois jours avec des solutions concentrées de LiCl et NaCl à température comprise entre 100 et 400°C, il libère 10 % de ses ions K^+ et fixe des quantités importantes de sel (3).

Le même minéral mis au contact de solutions de NaCl et H_2O_2 à 25°C libère rapidement presque tous ses ions K^+.

Mode opératoire et observations. — 5 g du minéral sont mis au contact de 200 ml de solution de concentration variable en H_2O_2, contenant 70 g de NaCl, pendant 10 jours à 25°C. Le minéral absorbe du sel et gonfle dans la direction perpendiculaire au plan des paillettes d'autant plus que la concentration en H_2O_2 de la solution est plus élevée. Ce gonflement peut provoquer le clivage des paillettes. Après traitement, le minéral est lavé à l'eau distillée, puis traité par 200 ml de solution de NaCl molaire durant trois jours avec renouvellement quotidien de la solution.

NaCl absorbé est extrait par de l'eau distillée à 80°C renouvelée chaque jour jusqu'à disparition des ions Cl^-. La désorption de NaCl est encore accompagnée d'un gonflement dans la même direction.

Lors du séchage (étuve à 40°C) les paillettes se contractent dans la direction perpendiculaire au plan des feuillets, mais sont en général moins épaisses que celles d'origine par suite de leur clivage facile à l'état gonflé.

Résultats expérimentaux. — Les courbes 1, 2, 3, 4 des figures 1 et 2 représentent respectivement les variations :

1. de la capacité d'échange de cations (C. E. C.)
2. de la teneur en ions K^+
3. de la somme C. E. C. + teneur en ions K^+

} en méquiv-g par 100 g de minéral calciné à 1000°C

4. du pourcentage de Fe (III) par rapport au Fe total;

en fonction de la concentration initiale de la solution en H_2O_2.

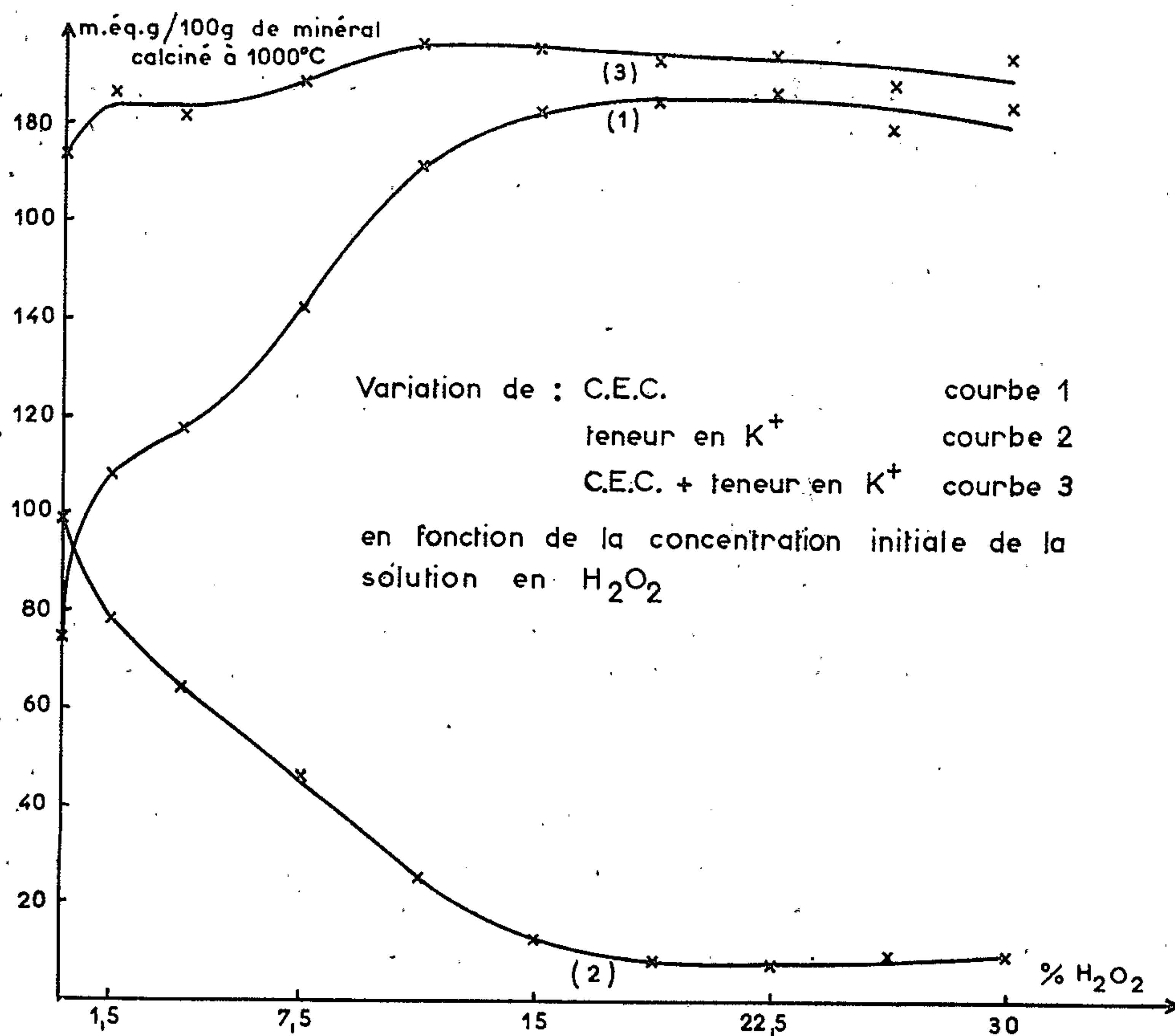


Fig. 1.

Le dosage du Fe (II) dans les silicates a fait l'objet d'une récente mise au point (4).

Ces courbes montrent une forte augmentation de la C. E. C. accompagnée d'une diminution de la teneur en ions K^+ et d'une oxydation du Fe (II). L'oxydation et la libération des ions K^+ sont presque totales pour des solutions de concentration élevée en H_2O_2. Il s'est donc produit une transformation interne profonde du minéral.

Le fait d'oxyder le fer ne provoque pas la diminution de densité de charge des feuillets attendue, car la somme C. E. C. + teneur en ions K^+

augmente légèrement. Pour compenser les charges positives ainsi créées, il faudrait admettre que l'oxydation est accompagnée de la perte du proton d'un hydroxyde de la structure comme le propose W. F. Bradley et J. M. Serratosa (5) ou de la fixation d'un hydroxyde.

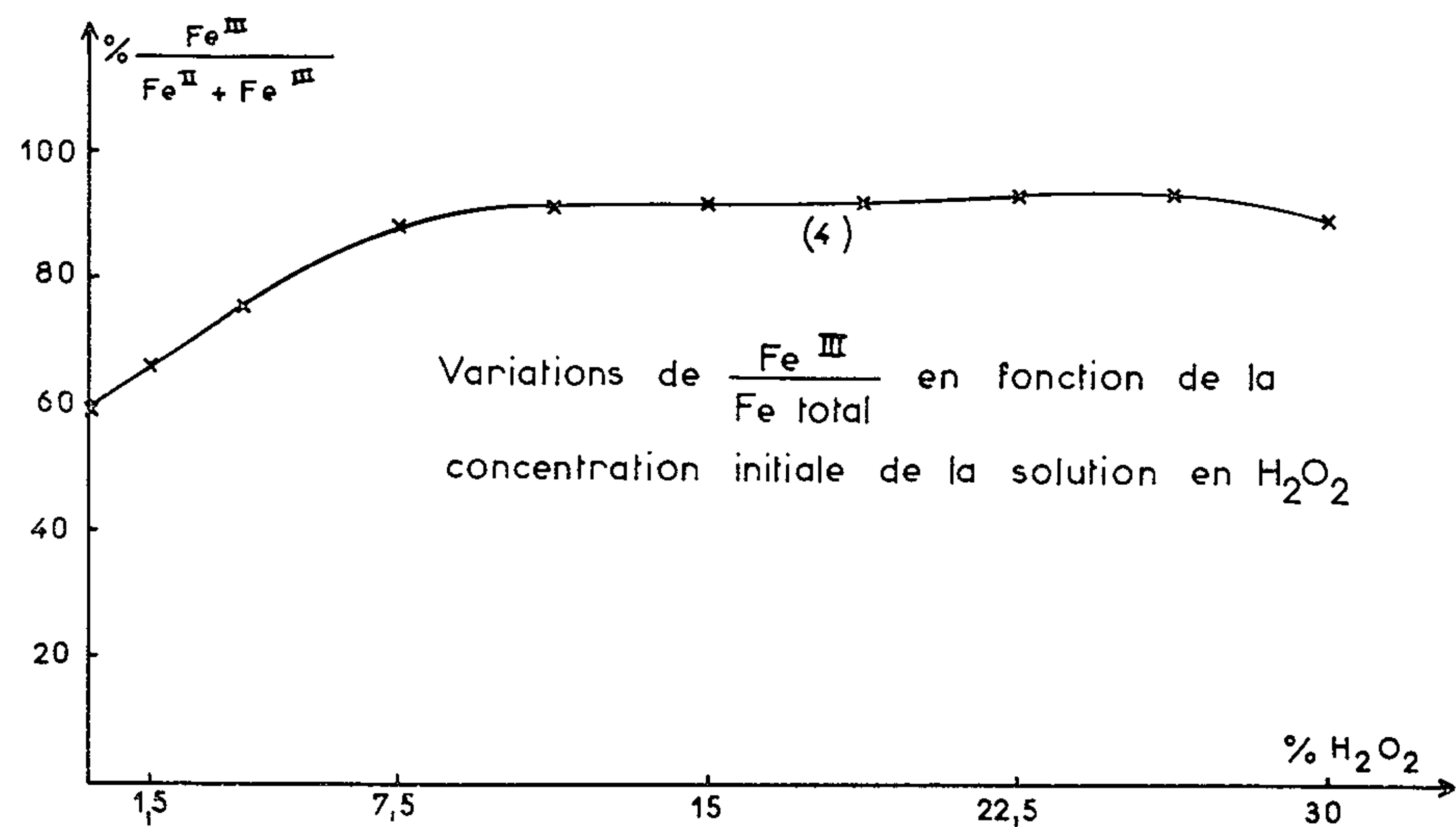


Fig. 2.

Les résultats de l'étude structurale par diffraction des rayons X sont consignés au tableau I.

TABLEAU I.

Périodicité suivant la normale aux feuillets (en angströms).

Vermiculite naturelle (interstratifié V-M)	14,2-12,5
Vermiculite-Na obtenue après le traitement décrit 15 % H_2O_2)	12,2
Vermiculite-Mg obtenue à partir de la vermiculite-Na	14,2
Vermiculite-Ca obtenue à partir de la vermiculite-Na	14,5

Dans le cas des vermiculites Mg et Ca, nous avons pu mesurer dix ordres de réflexion (00*l*).

Le minéral obtenu par le traitement conjoint à NaCl et H_2O_2 est homogène et présente les caractères d'une vermiculite.

(*) Séance du 25 janvier 1965.

(1) E. WILHELM, *Thèse 3e cycle*, Strasbourg, 1962.

(2) E. WILHELM et R. WEY, *Bull. Serv. Carte géol. Als.-Lorr.*, 14, 1961, p. 149-158.

(3) R. LE DRED et R. WEY, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4295.

(4) R. WEY, J. SCHOENFELDER et R. LE DRED, Communication présentée le 27 novembre 1964 à la Société chimique de France, Section de Mulhouse.

(5) W. F. BRADLEY et J. M. SERRATOSA, *Clays and clay minerals* (*Proc. 7th Nat. Conf.*, 1958, p. 260-270).

(*Laboratoire de Physicochimie des Sols, Faculté des Sciences de Strasbourg, 24, quai du Fossé, Mulhouse, Haut-Rhin.*)

GÉOLOGIE. — *Observations paléogéographiques et tectoniques sur le versant Sud des Pyrénées centrales et dans la Zone des Sierras marginales (Espagne).* Note (*) de M. **Pierre Souquet**, transmise par M. Marcel Casteras.

Des observations récentes complétant les travaux fondamentaux de Dalloni [1] et de P. Misch [2] éclairent d'un jour nouveau la paléogéographie du versant Sud des Pyrénées et de la Zone des Sierras marginales durant le Jurassique et le Crétacé. La présente Note a pour objet de proposer les éléments d'une esquisse paléogéographique de la période anté-sénonienne. Au terme d'une étude du versant sud-pyrénéen, puis de la Zone des Sierras, elle précisera, en outre, les relations qui ont existé entre les domaines de sédimentation connus de part et d'autre de la Zone primaire axiale sur les deux versants de la chaîne. Elle montrera également comment les traits structuraux propres aux Pyrénées centrales espagnoles ont leur origine dans les dispositifs paléogéographiques de la période considérée.

Versant sud-pyrénéen. — Dans une Note précédente [3] j'ai montré l'existence sur le versant Sud des Pyrénées centrales d'un bassin de sédimentation limité à l'Ouest, approximativement au méridien de la vallée de l'Esera, par un relief hercynien dépendant du massif de l'Èbre et relié vers le Nord à la Zone primaire axiale pyrénéenne. Dans ce bassin s'ordonne d'Ouest en Est, c'est-à-dire de la bordure vers le centre, une succession de terrains triasiques, jurassiques, puis urgo-aptiens. Ensuite vient un Albien, analogue à la série d'Utrillas, détritique et ligniteux, remaniant essentiellement des lydiennes et des quartzites paléozoïques, ainsi qu'un matériel résiduel, siliceux et ferrugineux, qui provient de roches sans doute granitoïdes. Transgressif, cet Albien de faciès deltaïque s'étend à la fois sur la bordure du bassin et sur la plate-forme limitrophe. La série se termine par un Cénomanien inférieur qui porte également la marque d'influences continentales. Vers le large, dans la Sierra de San Juan, près de la vallée du Sègre, l'Albien et le Cénomanien inférieur se présentent sous des faciès franchement marins.

Le bassin sédimentaire dont on suit ainsi sur sa bordure occidentale une réduction, puis un ensablement, progressifs, entre le Trias et le Cénomanien inférieur, a été ensuite recouvert par la transgression générale du Cénomanien moyen. Cette dernière a aussi submergé à l'Ouest la plate-forme hercynienne, comme en témoigne la présence de calcaires à Préalvéolines, d'une part à la base de la série de couverture de la Zone axiale et d'autre part au-dessus du Permo-Trias et de l'Albien continental du substratum des brèches de Campo [4]. On sait aussi qu'une seconde transgression, d'âge santonien, a inondé la totalité de ce domaine.

La limite orientale du bassin sédimentaire antécénomanien se révèle aussi avec netteté dans la région du pic de Pedraforca, récemment étudiée par B. Guérin-Desjardins et M. Latreille [5]. Les calcaires à Préalvéolines, qui représentent, à mon avis, le Cénomanien moyen, reposent jusqu'au pic de Pedraforca sur des marnes albo-aptiennes dont l'épaisseur décroît nettement en direction de l'Est. Au-delà, après disparition dans des biseaux stratigraphiques des termes jurassiques, puis liasiques, excepté l'Infralias, les calcaires cénomaniens viennent recouvrir les argiles du Keuper de la région de Gisclareny, près de la vallée du Llobregat. Le Cénomanien n'a été identifié, ni plus à l'Est, ni plus au Nord, où la série crétacée, transgressive sur l'Infralias, le Trias et le Primaire, ne débuterait qu'avec le Santonien.

Quoi qu'il en soit, en l'absence de tout témoin d'une érosion antécénomanienne qui aurait arasé la couverture de Jurassique et de Crétacé inférieur, essentiellement calcaire et dolomitique, compte tenu de la continuité de sédimentation qui s'observe entre Cénomanien inférieur et moyen au centre du domaine analysé, dans la Sierra de San Juan, et en raison de la transgressivité du Cénomanien moyen, reconnu de part et d'autre de cette sierra sur des terrains de plus en plus anciens jusqu'au Keuper et au Primaire lui-même, il m'est permis d'affirmer que sur le versant Sud des Pyrénées centrales s'est individualisé, après le Trias ou l'Infralias et durant le Jurassique et le Crétacé inférieur, un bassin de sédimentation bordé, à l'Ouest comme à l'Est, par des reliefs hercyniens. Les limites approximatives de l'aire de sédimentation ainsi définie s'alignent sur les vallées de l'Esera à l'Ouest et du Llobregat à l'Est.

Zone des Sierras marginales. — Les terrains secondaires s'enfoncent au Sud des Pyrénées sous le Synclinal tertiaire de l'Aragon. Ils réapparaissent, au Sud, dans la Zone des Sierras marginales dont la partie orientale, à l'Est de l'Esera, comporte deux rides majeures. La première forme un arc, à concavité ouverte au Nord, passant par les chaînons de Turp, d'Aubens, du Montsech et s'interrompant, au moins superficiellement, au-delà de Tolva, dans la région de Benabarre près de l'Esera. La seconde, plus méridionale et également arquée, s'étend sur les chaînons des régions de Camarasa, Os de Balaguer, Fonz, El Grado et Naval.

L'examen dans ces deux rides des relations du Crétacé supérieur transgressif et de son substratum permet de situer les limites méridionales du bassin identifié plus au Nord. Les calcaires cénomaniens à Préalvéolines se retrouvent, en effet, dans le Montsech [6], où ils reposent en général sur des calcaires ou des marnes ligniteuses de l'Albo-Aptien; dans la vallée de la Noguera Pallaresa ils se superposent cependant à des calcaires à Characées plus anciens. Dans la même ride le Cénomanien vient, plus à l'Est, sur les dolomies jurassiques des Sierras d'Aubens et de Turp. Il en est de même dans les montagnes encore plus orientales de Navidal [7] qui

s'allongent immédiatement au Sud du Pedraforca. Ainsi s'opère la jonction avec le bassin sud-pyrénéen, où le Cénomanien recouvrait des dépôts plus récents, d'âge albo-aptien.

Dans la ride méridionale le Crétacé supérieur ne paraît débuter qu'avec le Santonien, terme de base d'un nouveau cycle sédimentaire. Aux abords de Camarasa le Santonien recouvre encore des dolomies jurassiques dans les Sierras Carbonera et de Montroig. Mais il vient sur du Lias, au Sud, dans les plis plus externes des chaînons de San Lorenzo de Mongay et d'Os de Balaguer. Enfin dans les plis tout à fait périphériques de Rubio, des Sierras de San Salvador et de Montero, puis des régions de Fonz, El Grado et Naval, il surmonte le Keuper, avec lequel débute, comme on sait, la couverture posthercynienne du massif de l'Èbre.

La superposition du Cénomanien ou du Santonien à des terrains de plus en plus anciens en direction du Sud montre, en l'absence d'érosion antérieure, que le bassin de sédimentation identifié sur le versant méridional des Pyrénées centrales vient se fermer, au Sud, au niveau des Sierras marginales.

Conclusions. Relations avec le versant nord-pyrénéen. — Il apparaît clairement que le bassin de sédimentation antécénomanien ainsi mis en évidence était bordé, au Sud, par le massif de l'Èbre et, à l'Est comme à l'Ouest, par des plates-formes hercyniennes, dépendant de ce massif et reliées, vers le Nord, à la Zone primaire axiale pyrénéenne. Ainsi délimité, ce bassin devait nécessairement s'ouvrir au Nord; il se reliait donc directement au domaine de sédimentation nord-pyrénéen, par-dessus la Zone axiale submergée, au moins entre les méridiens de l'Esera et du Llobregat.

Dans le bassin s'est accumulée une série antécénomanienne analogue à celle qu'on connaît sur le versant Nord de la chaîne; les plates-formes limitrophes ont seulement été recouvertes par le Permo-Trias, le Trias, l'Infralias et l'Albien continental. Avec les transgressions du Cénomanien moyen, puis du Santonien, toutes deux issues du sillon nord-pyrénéen, le Crétacé supérieur marin s'est étendu sur les deux aires de sédimentation.

L'indépendance du Cénomanien moyen par rapport aux terrains plus anciens résulte donc d'une simple transgression. Elle peut être liée à des mouvements épirogéniques ([3]), mais non à de véritables plissements antécénomaniens. Ces derniers me semblent ainsi n'avoir affecté que le versant Nord de la chaîne.

Remarques tectoniques. — Grâce aux observations qui viennent d'être rapportées on comprend mieux l'existence et la localisation de la Zone sud-pyrénéenne avec ses brusques terminaisons. Elle est limitée à l'emplacement de l'ancien bassin sédimentaire auquel elle doit sa série antécénomanienne; elle est remplacée latéralement par la couverture de la Zone primaire axiale dont la série stratigraphique réduite (série de la

Sierra del Cadi à l'Est et série du Sestrales et du Mont-Perdu à l'Ouest) a pris naissance sur l'aire de sédimentation des plates-formes.

Au sein de la Zone sud-pyrénéenne dont les plis ont en général une direction Ouest-Nord-Ouest - Est-Sud-Est, parallèle à l'axe de la chaîne, l'anticlinal transverse du Turbon s'explique par sa situation, aux abords de l'Esera, à proximité immédiate de la bordure du bassin à laquelle il se révèle parallèle. Les anticlinaux transverses qui affectent le Synclinal de l'Aragon dans les régions voisines (Mediano, Boltaña) pourraient avoir une origine semblable.

Les plis de la Zone des Sierras marginales se répartissent en deux rides concaves vers le Nord, comportant une série antécénomanienne d'autant plus réduite que leur position est plus proche des bordures du bassin. Les anticlinaux montrent de plus une suppression quasi générale des flancs méridionaux et deviennent même chevauchants en direction du Sud. Les plis des Sierras marginales se déversent donc manifestement sur les bordures du bassin dont ils épousent les contours. Ils longent ainsi régulièrement le bord méridional et le bord oriental (Sierras d'Aubens et de Turp) suivant lequel ils rejoignent, à l'Est du Sègre, la Zone sud-pyrénéenne peu avant sa terminaison. Ils butent au contraire, dans la région de Benabarre, contre la bordure occidentale qui, sans doute plus abrupte, semble soulignée par des plis transverses.

De telles constatations montrent, dans cette région centrale du versant Sud, le rôle fondamental joué par le bâti hercynien dans les plissements pyrénéens. Elles prouvent également que le massif de l'Èbre n'a pu s'effondrer que postérieurement aux plissements majeurs, pour être maintenant enseveli sous une épaisse couverture tertiaire.

En conclusion, au terme de cette confrontation des données paléogéographiques et des observations tectoniques, il m'apparaît que le versant Sud des Pyrénées centrales a été le siège d'une tectonique commandée par la répartition et le jeu de masses hercyniennes profondes. Ces dernières ne se montrent pas en affleurement; mais la paléogéographie permet d'en préciser la localisation.

(*) Séance du 25 janvier 1965.

(1) M. Dalloni, *Ann. Fac. Sc. Marseille*, 19, 1910, p. 1-444 et 26, 1930, p. 1-373.

(2) P. Misch, *Abh. Ges. Wiss. Göttingen Math.-Phys. Kl.*, 12, 1934, p. 1-168.

(3) P. Souquet, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4748.

(4) P. Souquet, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1964, p. 209 et 334.

(5) B. Guérin-Desjardins et M. Latreille, *Rev. Inst. Fr. Pétrole*, t. 16, n° 9, 1961, p. 922-940, carte au 1/100 000e.

(6) P. Souquet, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1962, p. 50.

(*Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences, allées Jules-Guesde, Toulouse, Haute-Garonne.*)

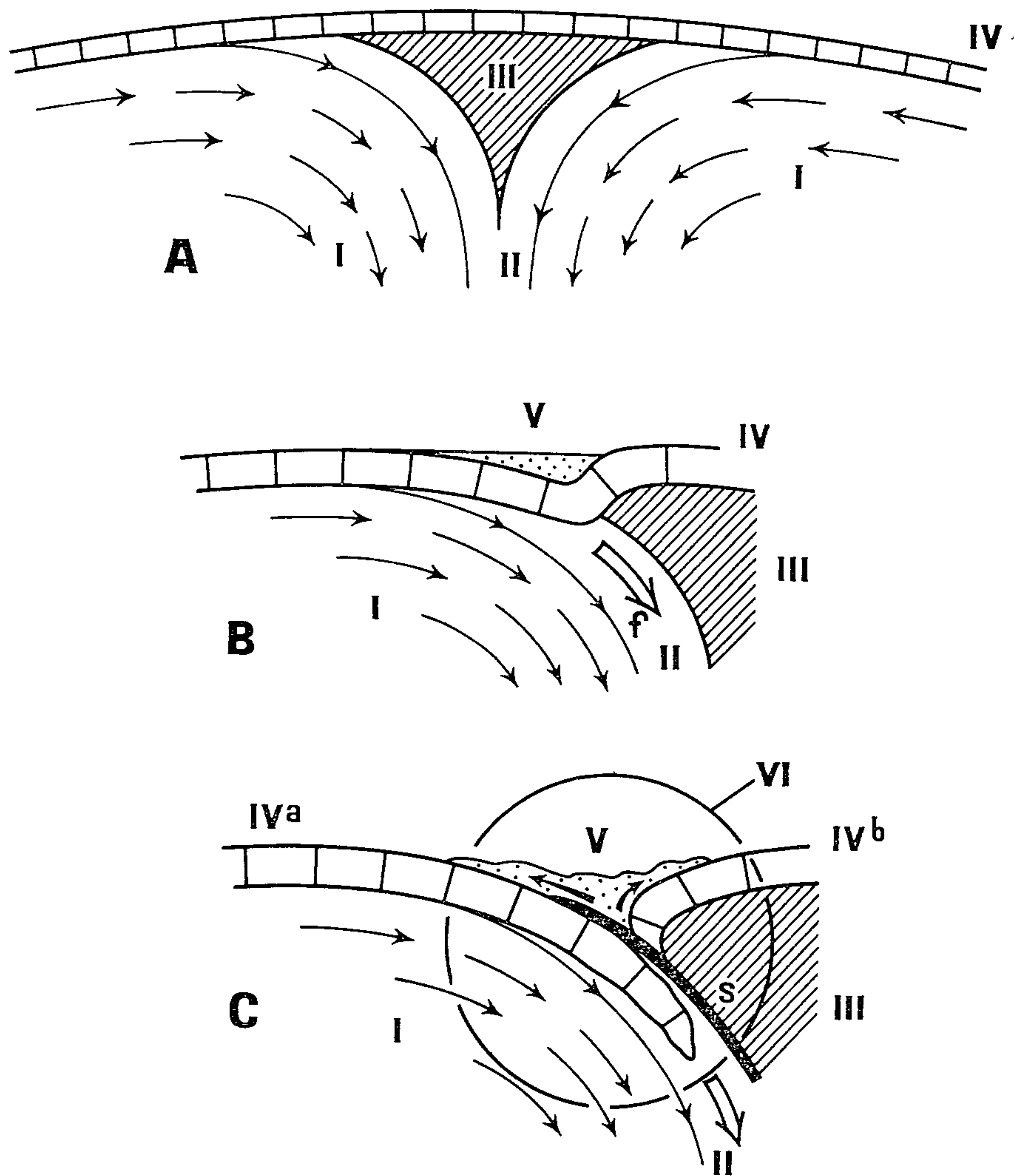
GÉOLOGIE DYNAMIQUE. — *Sur la tectonique de style alpin.* Note (*) de M. **Georges Dubourdieu**, présentée par MM. Jean Coulomb et Pierre Pruvost.

Arthur Holmes estime, depuis 1929, que les plissements de l'écorce terrestre et les mouvements wegenériens pourraient être les deux effets contraires d'une même cause, à savoir des courants internes de convection thermique. Or, il est possible de concevoir un mécanisme planétaire évoquant, par sa forme, les courants de Holmes — indépendamment de toute hypothèse sur la nature physique des phénomènes profonds. Il suffit, en effet, de considérer l'implantation géographique des grandes chaînes mondiales pour aboutir à la notion d'un champ de forces courbe et unitaire, rendant compte à la fois des compressions superficielles et des disjonctions continentales ([1]). Un tel champ est annulaire et, d'autre part, il possède une particularité remarquable à l'emplacement des domaines alpins : il est échancré dans la zone de ses forces descendantes, depuis Gibraltar jusqu'à l'archipel Malais.

Je me propose, ici, de contrôler quelques effets théoriques de ce champ dans sa partie alpine. Mais il est nécessaire, au préalable, d'en rappeler la structure et la position.

Le champ a la forme d'un très vaste anneau irrégulier, inscrit dans la sphère terrestre entre sa croûte superficielle et ses régions profondes. Les lignes de force sont situées dans des plans verticaux et décrivent des courbes convexes et fermées, concentriques aux périmètres des sections droites de l'anneau. Les plus externes d'entre elles — qui se confondent avec ces périmètres — longent sur des distances plus ou moins grandes la surface inférieure de l'écorce, et ceci entre le sommet de leur partie ascendante et le début de leur partie descendante.

Pour fixer la situation du champ, il suffit, par conséquent, de déterminer les points d'aboutissement de ses lignes de force périphériques au contact de la croûte terrestre et, aussi, les endroits où elles commencent à s'en éloigner. Voici ces positions lors de la réalisation des dernières chaînes mondiales. Les lignes de force ascendantes arrivaient près de la surface du globe, où elles divergeaient, de part et d'autre d'une aire continue et très allongée, s'étendant de l'océan Arctique au Sud-Est de l'océan Indien, en passant par le milieu de l'Atlantique et une région située quelque part au Sud de l'Afrique. Les lignes de force descendantes, elles, s'éloignaient de l'écorce tout au long de la ligne suivante, continue et fermée : pourtour du Pacifique, depuis les Philippines et le Japon jusqu'à la Terre de Feu; presqu'île antarctique de Palmer, Terre Victoria, Nouvelle-Zélande et Nouvelle-Guinée; à partir de l'archipel Malais et plus à l'Ouest, très long parcours en épingle à cheveux suivant toutes les chaînes alpines (Birmanie, Himalaya, Iran, etc.) et se fermant dans l'arc de Gibraltar.



C'est ce tracé alpin en épingle à cheveux qui correspond à l'échancrure du champ annulaire. J'aborde donc le vif du sujet et m'appuie, pour cela, sur des schémas simplifiés à l'extrême.

Le schéma A est une coupe verticale, limitée à la partie supérieure du champ et perpendiculaire à son échancrure. Les forces géologiques, représentées par des flèches, n'ont encore effectué aucun travail. Mais il est déjà possible de séparer quatre domaines qui vont avoir des comportements mécaniques différents. Une croûte superficielle IV, plus ou moins rigide, recouvre les parties internes du globe et, notamment, les zones I soumises directement au champ de forces. L'échancrure alpine du champ, comprise entre les régions I et IV, va jouer, bien entendu, un rôle passif. Mais — ce qui est capital, je crois — elle ne se comportera pas de la même manière dans ses parties proches ou distantes des forces motrices. En effet, les matériaux des régions II, situés au voisinage des lignes de force, pourront être entraînés aisément vers le bas. Mais, au contraire, ceux du secteur III ne descendront pas facilement : sans compter leur éloignement relatif

des forces tectoniques, ils auront tendance à se coincer en profondeur, à l'entrée du laminoir formé par l'affrontement des zones II, devenues mobiles sous l'influence du champ. (La limite entre ces domaines II et III est évidemment constituée par des surfaces courbes, plus ou moins parallèles à la surface externe du champ annulaire, et se rejoignant à leur base.)

J'ai représenté, sur le schéma B, l'un des bords de l'échancrure alpine après un certain temps d'activité géologique. Les forces à l'œuvre ont déplacé les matériaux sous-crustaux de la zone I dans la direction où elles s'exercent et, par voie de conséquence, les matériaux de la zone II ont été entraînés dans le sens de la flèche *f*. Mais, en revanche, les formations de la zone III sont restées pratiquement à leur place. Et cette différence de comportements a créé une dépression épousée par la croûte IV, dépression comblée en surface par des sédiments plus ou moins détritiques V.

Si l'action des forces se poursuit davantage, la croûte IV sera de plus en plus entraînée par les mouvements des zones I et II, mais, au-dessus de l'échancrure du champ, elle restera solidaire des formations inertes de la zone III. De tels effets contraires briseront les terrains IV vers la limite des secteurs II et III et nous aboutirons ainsi au mécanisme C. permettant une libre descente de l'écorce dans sa partie superposée au champ. A ce stade d'évolution, il faut encore induire deux autres phénomènes. Des émissions sismiques intenses se produiront vers la surface *s*, à la limite des domaines mobiles et immobiles. Et, d'autre part, les sédiments V subiront des déplacements relatifs par rapport à leur soubassement IV : ils seront poussés par-dessus le secteur inerte III-IV *b* grâce au mouvement de la croûte IV *a*; mais, en même temps, cette croûte IV *a* glissera plus ou moins sous eux avant de s'ennoyer à une certaine profondeur. Les flèches dessinées dans la zone V traduisent ces mouvements relatifs.

Imaginons pour finir, après le stade C, une diminution suffisante des efforts moteurs. L'ensevelissement profond de la croûte IV, de faible densité, justifiera un réajustement isostatique : le complexe VI tendra alors à se soulever en déclenchant des glissements de terrain en direction de ses marges.

Ainsi, la forme même du champ planétaire dans les domaines alpins implique-t-elle toute une série d'effets prévisibles, sans oublier, bien entendu, l'individualisation de deux complexes tectoniques analogues, correspondant aux deux bordures de la zone III.

Or, ces diverses conséquences théoriques s'harmonisent avec de nombreux concepts et des faits.

Je n'insiste pas sur la notion de géosynclinal, retrouvée dans la dépression du schéma B. Ni sur les charriages superficiels inférés en C.

Mais il faut souligner deux points :

1° Les dispositifs alpins comprennent souvent deux chaînes comparables, nettement séparées l'une de l'autre. Le cas est particulièrement

typique de part et d'autre du plateau Iranien. Et je mentionne aussi, beaucoup plus à l'Ouest, les reliefs côtiers de l'Afrique du Nord et les cordillères bétiques, avant leur raccordement dans l'arc de Gibraltar.

2° La figure C évoque, à la jonction des croûtes IV *a* et IV *b*, les zones de « racines » des grands ensembles tectoniques.

Les schémas proposés — s'ils résultent de la structure particulière du champ de forces dans sa partie alpine — rejoignent les mécanismes de déformation envisagés par de très nombreux tectoniciens : expériences de Griggs, vues synthétiques de Holmes, engloutissements internes d'Ampferer (*Verschluckung*), sous-glissements de Kraus, subductions d'André Amstutz, dernières idées acquises en Espagne par M. Durand Delga, etc. Mes schémas n'ont rien d'original. Mais c'est précisément un argument en leur faveur, hors de toute hypothèse sur la nature réelle des causes tectoniques.

(*) Séance du 25 janvier 1965.

(1) G. Dubourdieu, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4750.

(*Laboratoire de Géologie du Collège de France, place Marcelin-Berthelot, Paris, 5e.*)

STRATIGRAPHIE. — *Limites et subdivisions du Cénomanien du Sud-Est de la France (Drôme orientale, Basses-Alpes, Nord du Var et Alpes-Maritimes)*
Note (*) de M. **Gérard Thomel**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les récoltes zonales d'Ammonites entreprises au cours de ces dernières années dans le Cénomanien de la Drôme, des Basses-Alpes, du Nord du Var et des Alpes-Maritimes permettent de mettre en évidence dans cette région une chronologie plus complète et plus détaillée que celle admise actuellement en France; les courants d'échanges faunistiques successifs sont envisagés.

Dans l'état actuel de nos connaissances deux zones d'Ammonites seulement sont admises dans le Cénomanien français (zone à *Mantelliceras mantelli* et zone à *Acanthoceras rotomagense*), alors que des chronologies beaucoup plus détaillées ont été proposées en Angleterre par L. F. Spath ([1]), à Madagascar par M. Collignon ([2]), en Espagne par J. Wiedmann ([3]). Le récent travail de J. M. Hancock ([4]) sur le Cénomanien de la Sarthe a cependant permis de distinguer dans cette partie de notre territoire, au-dessus de la zone à *Acanthoceras rotomagense*, un niveau à *Calycoceras naviculare*.

Dans le Sud-Est de la France il semblait même impossible de reconnaître les coupures majeures établies par de Grossouvre, puisque, d'après H. Parent ([5]) le Cénomanien des environs de Nice « contient dès sa base des formes, principalement des Ammonites, qui n'apparaissent d'ordinaire que dans le Cénomanien supérieur ». Nous avons déjà montré ([6]) que cette apparente anomalie était le résultat d'erreurs de déterminations et nous avons proposé à cette occasion une chronologie, valable pour le Cénomanien de l'arrière pays niçois, comprenant les termes suivants :

5. Cénomanien terminal : pas d'Ammonite.
4. Zone à *Protacanthoceras harpax.*
3. » *Euomphaloceras euomphalum.*
2. » *Mantelliceras mantelli.*
1. » *Mantelliceras martimpreyi.*

Ayant aujourd'hui pratiquement achevé nos explorations dans la Drôme orientale, les Basses-Alpes, le Nord du Var et les Alpes-Maritimes, nous sommes à même de proposer une succession d'intérêt plus général, soit de haut en bas :

5. Zone à *Calycoceras (Lotzeites) crassum* nov. sp.
4. » *Calycoceras naviculare.*
3. » *Acanthoceras rotomagense.*
2. » *Mantelliceras mantelli.*
1. » *Submantelliceras martimpreyi.*

Au-dessus du Vraconien, dont la faune est bien connue par les travaux de M. Breistroffer [(7), (8)], chacune de ces zones offre les caractères suivants :

1. *Zone à* Submantelliceras martimpreyi (*Coq.*). — Sa faune présente un cachet transitoire entre l'Albien supérieur et la zone à *Mantelliceras mantelli*. En effet, si les éléments caractéristiques du Vraconien ont disparu, de nombreuses espèces albiennes persistent à ce niveau : *Phylloceras seresitense* Perv., *Ph. velledæ* Mich., *Zelandites dozei* (E. Fallot), *Tetragonites rectangularis* Wiedm., *Anisoceras saussurei* Pict., *Desmoceras latidorsatum* (Mich.), *Puzosia paronæ* Kilian, etc., cependant que les premiers *Schlœnbachia* font leur apparition (*Sch. subvarians* Spath). Cette zone est essentiellement caractérisée par les *Submantelliceras : S. martimpreyi* (Coq.), *S. suzannæ* (Perv.).

2. *Zone à* Mantelliceras mantelli (*Sow.*). — Les survivants albiens sont encore assez fréquents : *Phylloceras seresitense* Perv., *Ph. velledæ* Mich. *var.*, *Tetragonites rectangularis* Wiedm., *Anisoceras saussurei* Pict. Parmi les formes dont la longévité excède celle de la zone, mais qui sont franchement cénomaniennes, citons : *Scaphites æqualis* Sow., *Sciponoceras baculoide* (Mant.), *Turrilites scheuchzerianus* Roissy, *T. carcitanensis* Math., *Schlœnbachia varians* var. *tetrammata* (Sow.), *Sch. subvarians* Spath, *Sch. subtuberculata* (Sharpe), *Mantelliceras couloni* (d'Orb.).

Enfin, la faune propre à ce niveau est riche et présente un précieux caractère d'ubiquité : *Turrilites mantelli* Sharpe, *Hyphoplites falcatus* (Mant.), *H. pseudofalcatus* (Semenow), *Schlœnbachia subplana* (Mant.), *Acompsoceras bochumense* (Schlüt.), *Mantelliceras cantianum* Spath. *M. tuberculatum* (Mant.), *M. hyatti* Spath., *M. batheri* Spath, *M. ventnorense* Diener, *Sharpeiceras laticlavium* (Sharpe).

3. *Zone à* Acanthoceras rotomagense (*Brgt.*). — Elle se substitue à la zone à *Euomphaloceras euomphalum* que nous avions distingue dans la région niçoise. La faune est extrêmement riche et variée à ce niveau : *Phyllopachyceras* sp. aff. *witheavesi* (Kossm.), *Gaudryceras collignoni* nov. sp., *Mesogaudryceras leptonema* (Sharpey,) *Tetragonites spathi* Brst., *T. jurinianus* (Pict.) var. *alpina* nov. var., *Turrilites acutus* Passy, *T. reticularis* nov. sp., *Puzosia subplanulata* (Schlüt.), *Bhimaites* sp., *Schlœnbachia varians* (Sow.), *Sch. varians* var. *trituberculata* Spath, *Sch. ventriosa* Stieler, *Forbesiceras obtectum* (Sharpe), *Acompsoceras sarthense* (Guer.), *Calycoceras planecosta* (Kossm.), *C.* cf. *haugi* (Perv.), *C. paucinodatum* (Crick), *C. vergonsense* Coll., *C. choffati* (Kossm.), *Acanthoceras vectense* Spath, *A. evolutum* Spath, *A. sherborni* Spath, *A. discoidale* (Kossm.), *A. hippocastanum* (Sow.), *A. confusum* (Guer.), *Euomphaloceras cunningtoni* (Sharpe), *E. cunningtoni* var. *mourrei* nov. var., *E. meridionale* (Stol.), *E. medlicotti* (Stol.), *Utaturiceras bethlehemensis* Avnim. et Shor.

Parmi les espèces à longévité plus grande citons : *Phylloceras seresitense* Perv., *Ph. velledæ* Mich. var., *Tetragonites rectangularis* Wiedm., *Scaphites*

æqualis Sow., *S. decaryi* Coll., *Stomohamites simplex* (d'Orb.), *Anisoceras saussurei* Pict., *Sciponoceras baculoïde* (Mant.), *Turrilites costatus* Lmk., *T. scheuchzerianus* Roissy, *Austiniceras austeni* (Sharpe), *Schlœnbachia subvarians* Spath, *Sch. subtuberculata* (Sharpe), *Sch. varians* (Sow.) var. *tetrammata* (Sow.), *Mantelliceras couloni* (d'Orb.), *Calycoceras gentoni* (Brgt.), *C. subgentoni* Spath, *C. newboldi* (Kossm.), *C. newboldi* var. *spinosum* (Kossm.). *C. boulei* Coll., *Protacanthoceras harpax* (Stol.), *Dunveganoceras liguriense* nov. sp.

La richesse des couches à *A. rotomagense* en Ammonites permettra sans doute d'y distinguer deux ou trois sous-zones lorsque tout le matériel récolté au cours de ces dernières années aura été étudié. Il semble notamment que *Acanthoceras discoidale* et *Utaturiceras bethlehemensis* soient assez strictement localisés dans le temps à la partie inférieure de la zone à *rotomagense* pour définir une sous-zone.

4. *Zone à* Calycoceras naviculare (Mant.). — La faune est encore abondante et variée à ce niveau qui est caractérisé par : *Calycoceras orbignyi* (Coll.), *C. bruni* (Fabre), *C. bruni* var. *tuberculata* nov. var., *C. besairiei* Coll., *Eucalycoceras jeanneti* Coll. var. *nicæensis* nov. var., *E. pentagonum* (Jukes-Browne), *Neolobites medininensis* Basse.

On peut en outre y récolter d'assez nombreuses formes qui chevauchent sur deux ou plusieurs zones : *Scaphites decaryi* Coll., *Turrilites costatus* Lmk., *Austiniceras austeni* (Sharpe), *Schlœnbachia subtuberculata* (Sharpe), *Calycoceras gentoni* (Brgt.), *C. subgentoni* (Spath), *C. newboldi* (Kossm.), *C. newboldi* var. *spinosum* (Kossm.), *C. boulei* (Coll.), *C.* (*Lotzeites*) *bathyomphalum* (Kossm.) var. *nicæensis* nov. var., *Protacanthoceras harpax* (Stol.), *Dunveganoceras liguriense* nov. sp.

5. *Zone à* Calycoceras (Lotzeites) crassum *nov. sp.* — On sait que l'accord est loin d'être réalisé sur la faune des dernières couches cénomaniennes de France, les auteurs estimant généralement que les termes ultimes de l'étage font défaut dans la localité type (Le Mans) et ses environs. Dans le Sud-Est de la France, les bancs immédiatement subordonnés aux assises turoniennes *fossilifères* renferment : *Calycoceras* cf. *stoliczkaia* (Coll.), *C.* cf. *morpheus* (Stol.), *C.* (*Lotzeites*) *crassum* nov. sp., *C.* (*Lotzeites*) *bathyomphalum* (Kossm.) var. *nicæensis* nov. var., *Protacanthoceras bunburianum* (Sharpe). Cette faune provient essentiellement des environs des Lattes et de Caussols (Alpes-Maritimes), les Ammonites étant généralement très rares à ce niveau dans les chaînes subalpines méridionales. Aux Lattes, la zone à *C.* (*Lotzeites*) *crassum* est surmontée *directement et en parfaite continuité* par le Turonien inférieur à *Fagesia superstes* (Kossm.).

Dans le Sud-Est de la France le Cénomanien est donc plus complet que dans la région type, l'Albien terminal, qui fait défaut dans la Sarthe, et le Turonien étant ici fossilifères. Il est possible de reconnaître cinq zones dans l'étage dont la faune d'Ammonites, avec plus de 90 espèces et variétés, est l'une des plus riches de France.

Au cours du Cénomanien inférieur la faune est ubiquiste, de nombreuses espèces étant communes avec le bassin anglo-parisien, surtout au niveau de la zone à *Mantelliceras mantelli*. Ultérieurement les formes mésogéennes prennent une importance de plus en plus grande au détriment des espèces boréales. On note en particulier des affinités intéressantes avec le Cénomanien moyen de Palestine (9) ainsi qu'avec le Cénomanien supérieur de Syrie qui a livré à E. Basse (10) : *Calycoceras newboldi* (Kossm.), *C.* cf. *morpheus* (Stol.), *C. choffati* (Kossm.), *Acanthoceras* cf. *confusum* (Guer.), *A.* cf. *cenomanense* (d'Arch.), *Utaturiceras vicinale* (Stol.).

(*) Séance du 25 janvier 1965.

(1) L. F. Spath, *Proc. Geol. Assoc.*, 37, 1926.
(2) M. Collignon, *Colloque Crét. sup. Fr.*, 1959, p. 42-43.
(3) J. Wiedmann, *Ibid.*, p. 709-764.
(4) J. M. Hancock, *Ibid.*, p. 249-252.
(5) H. Parent, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 1943, p. 231-240.
(6) G. Thomel, *Ibid.*, 1962, p. 257-263.
(7) M. Breistroffer, *Ibid.*, 1936, p. 63-68.
(8) M. Breistroffer, *Trav. Lab. Géol. Grenoble*, 26, 1947, p. 54-66.
(9) M. A. Avnimelech et R. Shoresh, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 1962, p. 528-535.
(10) E. Basse, *Rev. Géogr. phys. et Géol. dynam.*, 1937, p. 194.

(*Laboratoire de Géologie, Institut des Sciences, Parc de Valrose, Nice, Alpes-Maritimes.*)

MÉTALLOGÉNIE. — *Sur l'importance de la direction de fracturation Nord-Sud comme contrôle des minéralisations plombo-zincifères de l'Iglesiente (Sardaigne méridionale); âge de cette fracturation.* Note de M. **François Lauzac**, présentée par M. Pierre Pruvost.

On observe dans l'Iglesiente une relation très nette entre la position d'un certain nombre de minéralisations plombo-zincifères et les nombreuses failles Nord-Sud de la région. Il apparaît que ces failles, vraisemblablement liées à l'orogenèse hercynienne, sont antérieures à la minéralisation, sans doute hercynienne elle aussi.

L'une des caractéristiques les plus remarquables de la tectonique cassante des terrains paléozoïques de l'Iglesiente est l'importance des failles de direction Nord 25 Ouest à Nord 15 Est. Ces failles, qu'on peut parfois suivre sur plusieurs kilomètres, sont bien visibles sur le terrain grâce aux décrochements qu'elles produisent dans les terrains cambriens et ordoviciens, par la présence de brèches tectoniques dans le calcaire métallifère acadien, par la silicification qui s'y développe éventuellement et par les nombreux miroirs de failles observables dans les travaux miniers. L'étude détaillée du gisement de San Giovanni m'a permis de mettre en évidence l'influence de ces failles en tant que guides des minéralisations appartenant à l'une des paragenèses que j'ai définies dans cette région [1] : la paragenèse B. P. G. type Blendeux. Dans les amas appartenant à cette formation métallifère, on peut mettre en évidence trois directions privilégiées, les amas minéralisés ayant leur plus grande dimension horizontale selon l'une de ces directions :

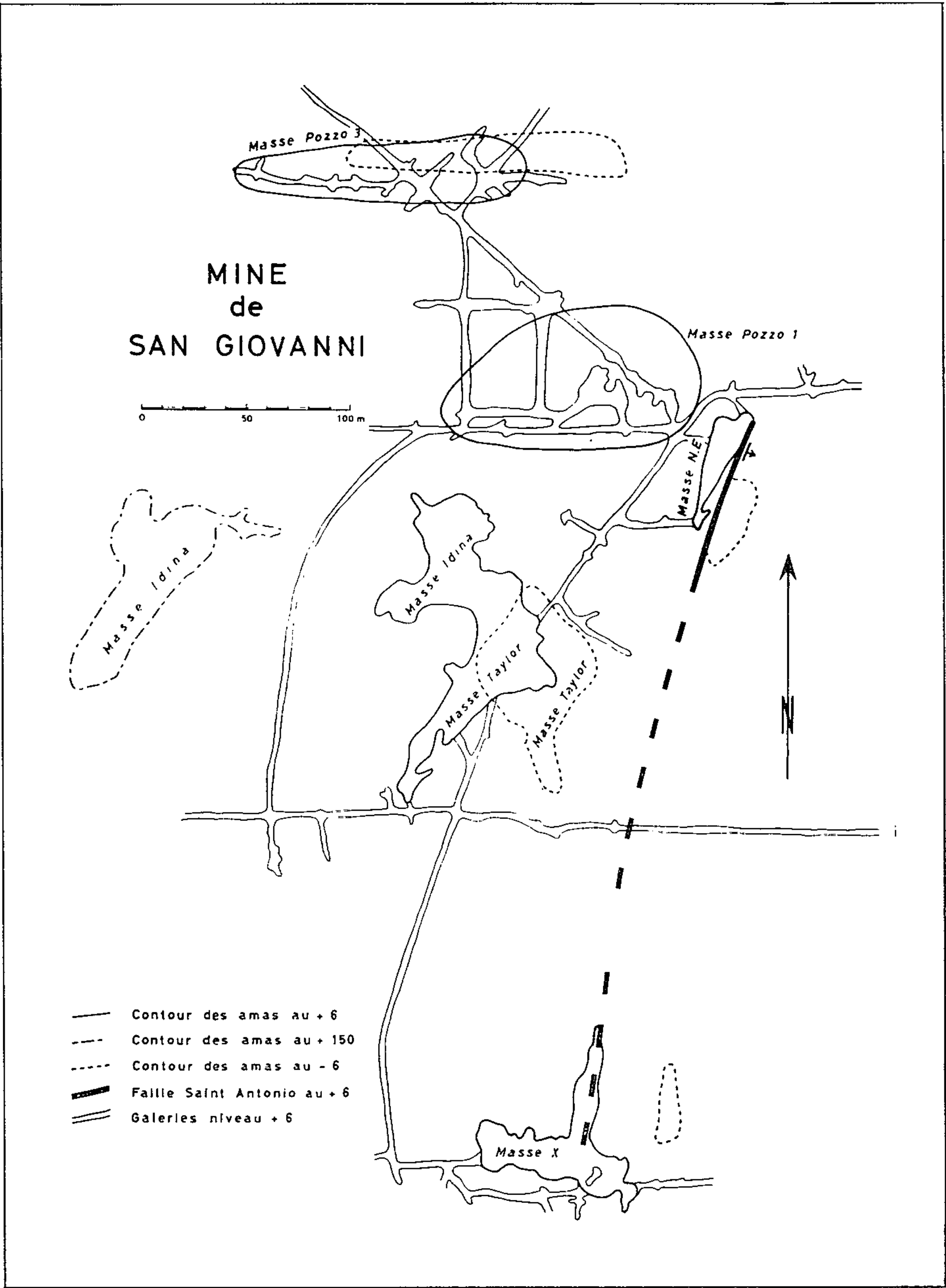
— Est-Ouest, correspondant ici à la stratification de la masse calcaire;

— Nord 40 Est, correspondant à une direction de diaclases, le long de laquelle on observe des phénomènes de dolomitisation du calcaire et la mise en place d'amas sulfurés (masse Idina);

— *Nord* 10-15 *Est, correspondant à la direction des grandes failles de la région de San Giovanni* (faille de Gonnesa, faisceau de failles de Sant'Antonio, failles dites « de la descenderie Ferraris »).

Outre l'allongement préférentiel de certains amas (masse Taylor, niveau —30; masse X) selon cette direction, on note que les amas se groupent en deux alignements, l'un Nord 40 Est, l'autre sensiblement Nord-Sud. Cet alignement Nord-Sud se trouve dans la zone de failles de Sant'Antonio et son plongement vers l'Est est identique à celui des failles. Celles-ci ne remanient pas le minerai, mais au contraire on observe en certains points (masse X) des passées de brèche calcaire Nord-Sud cimentée par la blende, dont la cristallisation apparaît ainsi comme étant postérieure à la fracturation. La valeur des failles Nord-Sud en tant que contrôle des minéralisations est indépendante de l'orientation de ces failles par rapport à la stratification : à Buggerru (Pira Roma, chantier San Luigi), une telle

faille met en contact anormal le Calcaire métallifère minéralisé le long de la faille et les schistes ordoviciens. La stratification est ici à peu près concordante avec la direction de la faille. La teneur en zinc du calcaire, supérieure à 10 % au contact schiste-calcaire, diminue très vite lorsqu'on



s'éloigne de la faille. Là encore, la minéralisation est postérieure à la fracturation, la blende minéralisant les schistes sur une épaisseur d'une quinzaine de centimètres, au contact avec le calcaire.

La localisation de telles concentrations de sulfures de plomb et zinc au voisinage des zones faillées de direction voisine de Nord-Sud, loin d'être

exceptionnelle, semble être une règle assez générale sur toute l'étendue de l'Iglesiente. C'est notamment le cas des amas de San Giorgio, Seddas Moddizis, Monteponi (2), Planu Sartu, Monte Anna, Campo Spino, Canal Grande (3), Nebida, Masua, Campo Pisano-Funtana Perda (2). Campo Pisano est l'unique point où l'on observe une bréchification du minerai par la faille. Cette particularité absolument exceptionnelle est probablement due à un rejeu postérieur de la faille, lors de la formation du bassin d'effondrement du Cixerri, qui débute quelques centaines de mètres plus à l'Est.

Age des failles Nord-Sud. — Ces failles affectant indifféremment le Cambrien et l'Ordovicien, elles sont postérieures à l'orogenèse calédonienne, très précoce en Sardaigne, puisqu'elle se situe au sommet du Cambrien (phase sarde).

Au lieu dit Campumari, près de Nebida, affleure une surface tabulaire de calcaire, à laquelle Tornquist a pu attribuer un âge crétacé grâce à la présence d'une faune de Bryozoaires et de Coraux (4). L'une des failles du système Nord-Sud passant sous ce calcaire sans l'affecter, on en conclut que ces failles sont très vraisemblablement liées à l'orogénie hercynienne. Les minéralisations de ce type B. P. G. Blendeux étant postérieures à ces failles, il s'agit donc sans doute de minéralisations liées, elles aussi, au cycle hercynien.

(1) F. LAUZAC, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2363.

(2) P. ZUFFARDI, *Resoconti dell Associazione Mineraria Sarda*, Cagliari, 4, 1962.

(3) I. SALVADORI et P. ZUFFARDI, *Rendiconti dell' Associazione Mineraria Sarda*, Iglesias, 4, 1956.

(4) A. TORNQUIST, *Sitzungsberichte preuss. Akad. Wiss.*, Berlin, 35, 1902, p. 808-829.

(Laboratoire de Géologie appliquée de l'École Nationale Supérieure des Mines, 60, boul. Saint-Michel, Paris, 6e.)

IONOSPHÈRE. — *Interprétation de certains phénomènes de la magnétosphère par des instabilités de plasma.* Note (*) de MM. **Robert Stefant** et **Guy Vasseur**, présentée par M. Jean Coulomb.

R. Gallet [1] interprète certaines formes d'émission très basse fréquence (T. B. F.) par une interaction d'un faisceau de particules chargées (électrons) et du plasma magnétosphérique. J. Neufeld et H. Wright [2] ont également étudié l'interaction d'un faisceau de particules (électrons et ions) et d'un plasma, dont le paramètre caractéristique de Denisse et Delcroix [3], $A = \Omega_0^2/(\Omega_H \Omega_i)$ varie de 1 à 10^6 (ce qui comprend le cas de la magnétosphère où $10^2 < A < 10^6$). Nous avons repris les bases du calcul de J. Neufeld et de H. Wright en vue d'interpréter, d'une part certaines émissions naturelles à extrêmement basse fréquence [4] (E. B. F.), d'autre part les cas d'ionisation alignée le long des lignes de force du champ magnétique terrestre [[5], [6]].

Nous considérerons un plasma froid composé d'électrons et d'une seule espèce d'ions, placé dans le champ magnétique terrestre **B**. Pour un angle φ donné de **B** et du vecteur d'onde **k**, il existe [1] quatre modes de propagation. En particulier, pour les ondes purement transversales et pour $\varphi = 0$, l'équation de dispersion s'écrit

$$F(\omega, k) = \omega^2 - k^2c^2 - \frac{\Omega_0^2\,\omega^2}{(\omega - \Omega_H)\,(\omega + \Omega_i)}. \tag{1}$$

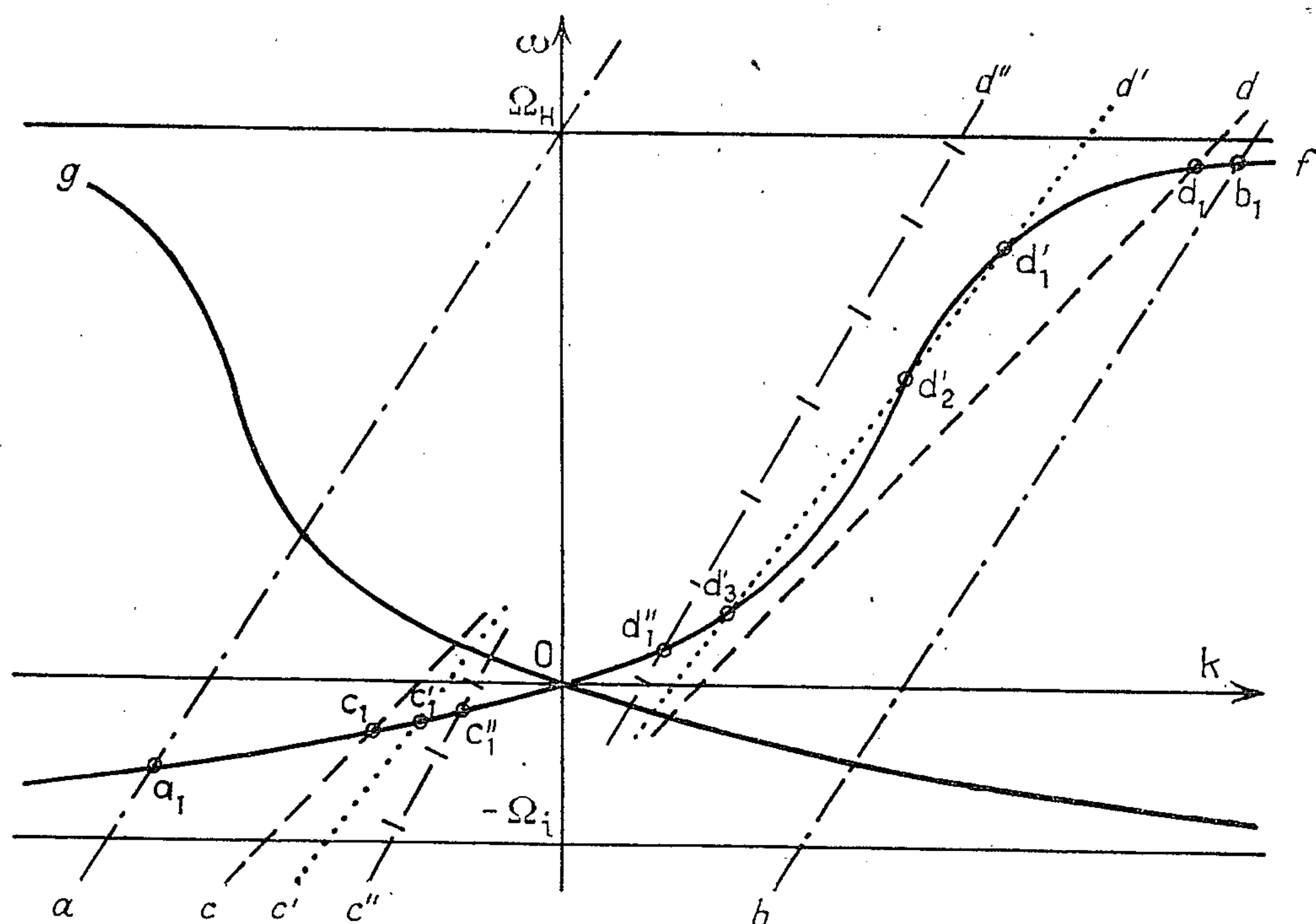
Soit alors un faisceau homogène, indéfini, homocinétique, d'électrons ou de protons, de faible densité par rapport au plasma qu'il traverse. Leur vitesse **v** fait un angle ψ avec **B**. Ce faisceau possède deux fréquences propres — la fréquence de Langmuir et la gyrofréquence — qui, du fait de la vitesse **v**, sont affectées d'un effet Doppler. En se limitant aux ondes associées à la gyrofréquence et de vecteur **k** parallèle à **B**, l'équation de dispersion du faisceau correspond à deux ondes purement transversales de pulsation :

$$\omega = kc\beta\cos\psi \mp \Omega_{H,i}(1 - \beta^2)^{\frac{1}{2}} \qquad \text{avec} \quad \beta = \frac{v}{c}. \tag{2}$$

L'interaction du faisceau et du plasma est représentée sur la figure par l'intersection dans les coordonnées ω, k des droites représentatives de l'équation (1) : *a*, *b* pour le faisceau d'électrons, *c*, *d* pour le faisceau d'ions, et des courbes *e*, *f* pour le plasma, représentatives de l'équation (2). J. Neufeld et H. Wright ont montré qu'un critère d'instabilité fait inter-

venir le signe de $\partial F/\partial \omega$. Mais ils n'ont étudié qu'une seule des deux ondes Doppler permises (correspondant à la droite *a* pour les électrons et *d* pour les ions).

Pour un faisceau d'électrons (*a* et *b*) l'examen de la figure et le critère ci-dessus montrent que deux fréquences sont émises aux points a_1 et b_1 telles que $-\Omega_i < \omega_{a_1} < 0$ et $0 < \omega_{b_1} < \Omega_H$. On obtient d'ailleurs le même résultat à partir du critère d'instabilité donné par Lepechinsky et Rolland ([5]).



Interaction d'un plasma [*e*, *f*] et d'un faisceau d'électrons [*a*, *b*] ou de protons [*c*, *d* ou *c'*, *d'* ou *c''*, *d''*].

Seuls les électrons fortement relativistes peuvent donner naissance, suivant ce mécanisme, à une émission de fréquence sensiblement différente de Ω_i ou Ω_H. Il n'en serait pas de même pour l'excitation d'ondes de charge d'espace par un faisceau d'électrons très dilué.

Pour le faisceau de protons, deux, quatre ou six fréquences peuvent être excitées suivant la valeur de β.

Le point c_1 pour la droite *c* correspond à une onde pour laquelle $-\Omega_i < \omega < 0$, $|\omega/\Omega_i| \ll 1$ ([9]). Le tableau suivant résume les différentes possibilités pour les autres émissions de la droite *d* suivant la valeur de β.

Nous voyons que ce système plasma-faisceau donne naissance à l'émission d'une fréquence extrêmement basse ($|\omega/\Omega_i| < 10^{-2}$) et d'une autre

fréquence ou de trois, dont deux peuvent être très voisines suivant la valeur des paramètres.

β	0	$\sqrt{\dfrac{7}{A\cos^2\psi}}$		$\sqrt{\dfrac{\Omega_{H}}{4\,\Omega_i A\cos^2\psi}}$	
Points figuratifs	d_1		$d'_1 \quad d'_2 \quad d'_3$		d''_1
ω	1 émission $\omega \simeq \Omega_{H}$	1 émission $\dfrac{\Omega_{H}}{2} < \omega < \Omega_{H}$ 2 émissions très voisines $\omega \simeq 2\,\Omega_i$	3 émissions	1 émission $\omega \simeq 0$ 2 émissions très voisines $\omega \simeq \dfrac{\Omega_{H}}{2}$	1 émission $\omega \simeq 0$

Certaines de ces possibilités fournissent une interprétation de phénomènes géophysiques du type mentionné au début.

(*) Séance du 18 janvier 1965.

(1) R. M. GALLET, in *Natural electromagnetic phenomena below* 30 kc/s, D. F. Bleil, édit., Plenium Press, 1963, p. 167-204.

(2) J. NEUFELD et H. WRIGHT, *Phys. Rev.*, 29, 1963, p. 1489-1507.

(3) J. F. DENISSE et J. L. DELCROIX, *Théorie des ondes dans les plasmas*, Dunod, Paris, 1962.

(4) V. A. TROÏTSKAYA, R. GENDRIN et R. STEFANT, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1175.

(5) F. DU CASTEL, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5689.

(6) J. M. FAYNOT, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5692.

(7) E. ASTRÖM, *Arkiv der Fysik*, 2, 1950, p. 443.

(8) D. LEPECHINSKY et P. ROLLAND, *J. Atmos. Terrest. Phys.*, 26, 1964, p. 31-40.

(9) Pour la compréhension de la figure nous avons omis les intersections supplémentaires de la droite *c* et de la courbe *f*. Ce type d'interaction est identique à celui étudié par Gallet pour les ondes de charge d'espace.

(*Groupe de Recherches ionosphériques,*
2, *avenue Neptune, Saint-Maur-des-Fossés, Seine*
et *Centre National d'Études des Télécommunications,*
avenue de la République, Issy-les-Moulineaux, Seine.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la répartition des pigments flavoniques chez la Grande Capucine* (Tropæolum majus *L.*). Note (*) de M. **Pierre-G. Delaveau**, présentée par M. René Souèges.

Trois flavonosides sont observés dans les organes aériens de la Capucine : A et B, glucosides du quercétol (tétrahydroxy-5.7.3'.4' flavonol), dans les tiges, pétioles et limbes, et C, identifié à un glucoside du kaempférol (trihydroxy)-5.7.4' flavonol) dans les fleurs. Au début de la floraison, les limbes contiennent plus des 3/4 de la masse totale des flavonosides de la plante.

L'étude de la répartition des pigments flavoniques chez une variété sélectionnée de *Tropæolum majus* L. nécessitait la mise au point de méthodes de détermination qualitative et quantitative. Aussitôt après la récolte, les organes séparés sont pesés et traités par l'alcool éthylique à 95° bouillant qui assure l'extraction, et, théoriquement, une stabilisation. L'extrait total concentré et ajusté à un volume convenable sert ensuite aux essais qualitatifs et aux dosages. Les premiers sont des chromatographies sur papier ou sur plaque utilisant plusieurs solvants déjà cités ([2]).

Les racines sont toujours dépourvues de flavonoïdes. Au moment de la floraison et au début de la fructification, trois hétérosides flavoniques peuvent être observés (A, B, C) parmi lesquels A représente l'isoquercitrin déjà isolé ([3]). Les résultats consignés dans le tableau I montrent que, si dans les organes aériens peut toujours être caractérisé de l'isoquercitrin, l'hétéroside B, qui semble être un glucoside primaire du premier, est le plus abondant au niveau des limbes.

Tableau I.

	Racines.	Tiges.	Pétioles.	Limbes.	Pédoncules floraux.	Fleurs.	Pédoncules des fruits.	Fruits verts.
A.......	o	+	+	+	(+)	(+)	(+)	o
B.......	o	+	++	++	(+)	o	o	o
C.......	o	o	o	o	(+)	+	+	o

D'autre part, il apparaît dans les pédoncules floraux et les fleurs un nouvel hétéroside C présent encore dans les pédoncules des fruits verts, tandis que ces derniers sont dépourvus de tout pigment flavonique.

Tableau II.

	Sépales.	Pétales.	Androcée.	Gynécée.
A............	+	+	(+)	(o)
B............	+	o	o	o
C............	+	++	+	+

Une étude plus détaillée de la répartition dans les fleurs montre que les organes sexuels, androcée et gynécée, ne contiennent pratiquement que de l'hétéroside C (tableau II).

Bien que la masse propre des fleurs ne représente qu'une faible proportion de la masse totale de la plante fleurie (< 10 %) et que la teneur des fleurs en cet hétéroside C soit faible, il paraissait intéressant d'identifier celui-ci en raison même de sa localisation si particulière. Pour cela ont été utilisées des microméthodes dérivées de celles qui avaient conduit l'identification de l'hétéroside A ([3]).

Des chromatographies préparatives sur papier utilisant un extrait alcoolique correspondant en tout à 5 g de fleurs fraîches permettent d'obtenir, après élution à l'alcool méthylique, quelques milligrammes du flavonoïde pur sur lequel sont observés les caractères suivants :

Spectre ultraviolet : maximum à 265 et 350 mμ, minimum à 280 mμ. R_f respectifs dans différents solvants : 0,4, 0,5, 0,35 et 0,70. Solvant I : dichlorométhane-alcool méthylique-eau, 1-15-84; Solvant II : Partridge; Solvant III : alcool isoamylique-acide acétique-hexane-eau, 3-1-3-3; Solvant IV : acide acétique-eau, 15-85. Réactions colorées : jaune avec les alcalis, gris vert avec le chlorure d'aluminium, rouge avec l'acide chlorhydrique en présence de magnésium.

Après hydrolyse au moyen de l'acide sulfurique N, pendant 4 h à la température du bain-marie, le produit fournit une génine et une fraction réductrice sucrée. Dans celle-ci n'est caractérisé que le glucose par la réaction à la glucose-oxydase et par le R_f en chromatographie sur plaque de cellulose ou sur papier (butanol-pyridine-eau, 6-4-3), sur plaque de silice (butanol-isopropanol-eau, 5-3-1) et plaque de silice tamponnée à l'acide borique 0,1 N (butanol-acétone-eau, 4-5-1). Révélation par aniline-thymol-acide phosphorique-alcool éthylique, 0,4 ml-4 g-2 ml-150 ml.

D'autre part, la génine est caractérisée par son spectre ultraviolet : maximum à 268 et 370 mμ, séparés par un minimum à 285 mμ et par ses valeurs de R_f respectives dans trois solvants : 0,85, 0,5 et 0,8. Solvant de Partridge; acide acétique-eau, 60-40; chloroforme-acide acétique-eau, 13-6-1. Ces valeurs sont identiques à celles fournies par un échantillon de référence de kaempférol. Enfin une microfusion alcaline permet de caractériser phloroglucinol et acide *p*-hydroxybenzoïque.

L'hétéroside C apparaît donc comme un glucoside du kaempférol (ou trihydroxy-5.7.3′ flavonol).

Le dosage des hétérosides flavoniques observés repose sur l'emploi de deux procédés : densitométrie et spectrophotométrie du dérivé de chélation flavonoïde-aluminium fournissant une coloration jaune vert.

La densitométrie à 450 mμ est possible après chromatographie sur papier Arches n° 302 ou Whatman n° 1 et conduit au dosage séparé de chacun des flavonoïdes dans des limites assez étroites (de 2 à 10 μg de flavonoïde par tache).

Une technique spectrophotométrique en milieu liquide à 420 mμ, dérivant de celle de Römisch ([4]), permet de doser les flavonoïdes totaux.

Elle n'est applicable évidemment que dans le cas des organes (tiges, pétioles, limbes) où les hétérosides ont la même génine (quercétol). La méthode appliquée à un même matériel homogène (limbes) fournit pour 20 essais (extraction et mesure spectrophotométrique séparées) une erreur de $\sigma/\mu = \pm 7{,}5/100$.

Dans le tableau III sont consignés les résultats concernant le dosage des flavonosides totaux (A + B) des organes de la Grande Capucine au stade de floraison commençante.

TABLEAU III.

Teneur en flavonosides totaux exprimés en milligrammes d'isoquercitrin.

		(a).	(b).	(c).	(d).
Tige.	Bas	5,9	74	3,54	2
	Haut	5,8	72,5		
Pétioles.	Tiers inférieur	2	23	1,2	0,7
	Tiers moyen	8	118	5,6	3,1
	Tiers supérieur	29	339	20,2	11,2
Limbes.	Petits	197	1 240	6	3,3
	Moyens	195	976	17,5	9,7
	Grands	206	1 060	127,0	70,5

(a) Pour 100 g de masse fraîche d'organe.
(b) Pour 100 g de matière sèche.
(c) Par individu.
(d) Pour-cent des flavonosides totaux d'un individu (fleurs non comptées)..

Ainsi l'ensemble des limbes d'un individu contient-il 83,5 % des flavonosides totaux des organes verts, sans que s'observe de variation notable entre les feuilles de taille et d'âge différents. Il existe un gradient de teneur chez les pétioles, la partie attenante au limbe étant la plus riche.

Conclusion. — 1° Ces résultats confirment et précisent les hypothèses avancées antérieurement [2] : la biogenèse des flavonosides doit se réaliser au niveau des feuilles, plus particulièrement des limbes.

2° Dans les fleurs, apparaît un flavonoïde particulier. Un fait de cet ordre a déjà été vu dans le cas du *Sinapis alba* L. [1]. L'observation présente est conforme, d'autre part, à la théorie selon laquelle les organes végétatifs, qui correspondent à un stade moins évolué que les fleurs, possèdent des flavonoïdes plus riches en hydroxyles phénoliques.

(*) Séance du 25 janvier 1965.

(1) G. CLAIR, P. G. DELAVEAU et R. R. PARIS, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 26 juin 1964 (sous presse).
(2) P. G. DELAVEAU, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 318.
(3) R. R. PARIS et P. G. DELAVEAU, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1510.
(4) H. RÖMISCH, *Die Pharmazie*, 15, 1960, p. 33.

(*Laboratoire de Matière médicale de la Faculté de Pharmacie de Paris.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la production d'acides-phénols par des mycéliums d'Hyménomycètes en milieu glucosé.* Note (*) de Mlles **Danielle Armand** et **Simone Thivend**, présentée par M. Roger Heim.

Les mycéliums d'une quinzaine d'Hyménomycètes lignivores se montrent capables de synthétiser divers acides-phénols à partir du glucose. Les acides *p*-hydroxybenzoïque, *p*-hydroxyphénylacétique, *p*-hydroxycinnamique, *o*-hydroxyphénylacétique et un composé inconnu de structure probablement *o*-hydroxyphénylcarboxylique ont été caractérisés dans les cultures en milieu synthétique de la plupart des espèces envisagées.

L'attaque fongique des bois doit se traduire biochimiquement par la formation de composés phénoliques simples à partir de l'édifice macromoléculaire de la lignine; mais on sait que divers organismes inférieurs (Champignons, Levures, Bactéries) sont susceptibles de synthétiser le noyau aromatique à partir même des sucres. Il nous a donc semblé nécessaire, avant de nous livrer à l'étude du catabolisme de la lignine par les Champignons, de situer les aptitudes à la synthèse aromatique des mycéliums de divers Hyménomycètes en milieu glucosé; ainsi, dans une étape ultérieure des recherches, nous sera-t-il possible de détecter puis de résoudre d'éventuelles interférences analytiques de cet ordre.

Les souches sont repiquées en milieu de Hagem liquide (D-glucose pur : 10 g; NH_4Cl : 0,5 g; KH_2PO_4 : 0,5 g; $MgSO_4$, $7 H_2O$: 0,5 g; eau distillée : q. s. p. 1 l).

Une solution de même composition est ensemencée avec le mycélium en pleine croissance et maintenue à 24°C pendant quelques semaines.

Après filtration, la solution dans laquelle s'est développé le mycélium est acidifiée puis extraite par de l'éther éthylique. Un traitement par une solution de bicarbonate de sodium sélectionne les composés acides; après acidification, la phase bicarbonatée est épuisée par l'éther; l'évaporation du solvant et la reprise du résidu par l'éthanol neutre fournissent la solution d'étude analytique. Cette solution est soumise à chromatographie monodimensionnelle ascendante sur papier Schleicher et Schüll n° 2043 *b*.

Les solvants utilisés sont : isopropanol-ammoniaque concentrée-eau (8 : 1 : 1) et KCl en solution aqueuse à 20 %.

L'examen en ultraviolet et la vaporisation de réactifs de la fonction phénol (benzidine diazotée par exemple) permettent la localisation des substances et une première identification par comparaison avec des témoins.

Si la concentration de l'acide-phénol est suffisante, une seconde chromatographie à l'aide d'un solvant approprié — acide acétique-eau (2 : 98) — permet de soumettre le produit, pratiquement pur, à la spectrophotométrie ultraviolette pour confirmer l'identification.

Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous, où chacun des acides-phénols est désigné par un chiffre :

1, acide *p*-hydroxybenzoïque;

2, acide *p*-hydroxyphénylacétique;

3, composé de structure *o*-hydroxyphénylcarboxylique;

4, acide *p*-hydroxycinnamique;

5, acide *o*-hydroxyphénylacétique.

Les signes + et — indiquent la présence ou l'absence de l'acide-phénol dans le milieu de culture de l'espèce considérée.

1 —, 2 —, 3 —, 4 —, 5 —........	*Radulum casearium* (Morg.)
	Hyphoderma radula (Fr.)
1 +, 2 —, 3 —, 4 —, 5 —........	*Pleurotus ostreatus* (Jacq. ex Fr.)
	Fomes pinicola (Sw. ex Fr.)
(2 + ?)	*Coniophora puteana* (Schum. ex Fr.)
1 +, 2 —, 3 —, 4 +, 5 —........	*Hymenochæte tabacina* (Sow. ex Fr.)
1 +, 2 —, 3 +, 4 —, 5 —........	*Mucidula radicata* (Relh. ex Fr.)
1 +, 2 —, 3 +, 4 —, 5 +........	*Armillariella tabescens* (Scop. ex Fr.)
1 +, 2 +, 3 —, 4 —, 5 —........	*Stereum sanguinolentum* (A. et S. ex Fr.)
1 +, 2 +, 3 —, 4 —, 5 +?.......	*Phanerochæte roumeguerii* (Bres.)
1 +, 2 +, 3 —, 4 +, 5 —........	*Dædalea quercina* L. ex Fr.
	Peniophora quercina (Pers. ex Fr.)
1 +, 2 +, 3 +, 4 —, 5 —........	*Merulius corium* (Pers.)
	Phanerochæte gigantea (Fr.)
	Stereum hirsutum (Willd. ex Fr.)
1 +, 2 +, 3 +, 4 +, 5 —........	*Armillariella mellea* (Vahl. ex Fr.)

Ces résultats confirment les capacités de synthèse de composés en C_6-C_1, C_6-C_2, C_6-C_3, mentionnées par Birkinshaw et coll. [(1), (2)], Crowden et Ralph (3), Ishikawa, Schubert et Nord (4), Miller (5) et Shimazono (6).

Aux sept espèces étudiées par ces auteurs, nous en ajoutons 16. De plus, nous signalons la présence de l'acide *o*-hydroxyphénylacétique et du composé 3, non identifié, mais qui, vraisemblablement, a une structure *o*-hydroxyphénylcarboxylique. Il est à souligner, à ce propos, la relative rareté biologique des acides aromatiques *o*-hydroxylés.

(*) Séance du 18 janvier 1965.

(1) J. H. Birkinshaw, E. N. Morgan et W. P. K. Findlay, *Biochem. J.*, 50, 1952, p. 509-516.

(2) J. H. Birkinshaw, P. Chaplen et W. P. K. Findlay, *Biochem. J.*, 66, 1957, p. 188-192.

(3) R. K. Crowden et B. J. Ralph, *Austral. J. Chem.*, 14, 1961, p. 475-478.

(4) H. Ishikawa, W. J. Schubert et F. F. Nord, *Arch. Biochem. Biophys.*, 100, 1963, p. 131-139.

(5) M. W. Miller, *The Pfizer Handbook of Microbial Metabolites*, Mc Graw-Hill, Book Company, Inc., U. S. A., 1961, p. 285-286.

(6) H. Shimazono, *Arch. Biochem. Biophys.*, 83, 1959, p. 206-215.

(*Laboratoire de Microbiologie et Mycologie et Laboratoire de Botanique, Faculté des Sciences de Lyon.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de la température et de la lumière sur l'anthèse de* Lolium italicum *L.* Note (*) de M. **Jean Schaeverbeke**, présentée par M. Roger Gautheret.

La température et la lumière interviennent au cours de l'anthèse de *Lolium italicum*, en agissant sur le rythme de la floraison et sur le nombre de fleurs épanouies.

L'anthèse des Graminées, caractérisée par l'allongement rapide des filets staminaux, se produit à une heure déterminée de la journée, variable selon les espèces.

Plusieurs auteurs, en observant différentes Graminées dans leur milieu naturel, pensent que le facteur thermique détermine le rythme quotidien de la floraison (1). Bennett [(2), (3)] expérimentant en conditions contrôlées signale le rôle de la lumière dans le déclenchement de l'anthèse du *Paspalum*.

Nous avons étudié chez *Lolium italicum* l'action de la température et de la lumière, d'une part sur l'heure de la floraison (ryhtme quotidien), d'autre part sur le nombre total de fleurs épanouies (intensité de la floraison). Nous avons tout d'abord cherché à savoir si la manifestation de ce rythme nécessite l'intégrité du végétal. En le soumettant à des conditions photothermopériodiques définies (période lumineuse de 8 h à 20 h à 20°C, période obscure de 20 h à 8 h à 10°C), le rythme quotidien de la floraison est le même pour les plantes entières, les épis et les épillets isolés (4) : la « floraison maximale » (nombre maximal de fleurs épanouies) se produit entre 11 h et 13 h. Par contre le comportement des filets staminaux isolés (5) est indépendant du photopériodisme et du thermopériodisme.

Si l'on donne les conditions de jour, non plus de 8 h à 20 h comme prédédemment, mais de 14 h à 2 h, la floraison maximale est elle-même décalée de 6 h et a lieu aux environs de 18 h; le rythme est donc exogène.

Pour préciser le rôle respectif de la température et de la lumière nous avons comparé pour différentes photopériodes, le rythme de floraison d'une part à température constante, d'autre part à températures alternées (tableau I).

Nous voyons d'après ce tableau que :

1° A températures alternées, la floraison maximale a lieu 3 à 5 h après le début de la thermopériode chaude, sans relation avec la photopériode (expériences *a*, *b*, *c*, *d*, *f* et *g*).

2° Au contraire, à température constante, le déclenchement de l'anthèse semble conditionné par la lumière et se produit 2 à 4 h après le début de la photopériode (expériences *b*, *c*, *d*, *f* et *g*).

3° L'intensité de la floraison est plus élevée à température constante de 22°C que sous des périodes thermiques alternées (sauf à l'obscurité

TABLEAU I.

Action du photopériodisme et du thermopériodisme sur l'anthèse du Lolium italicum.

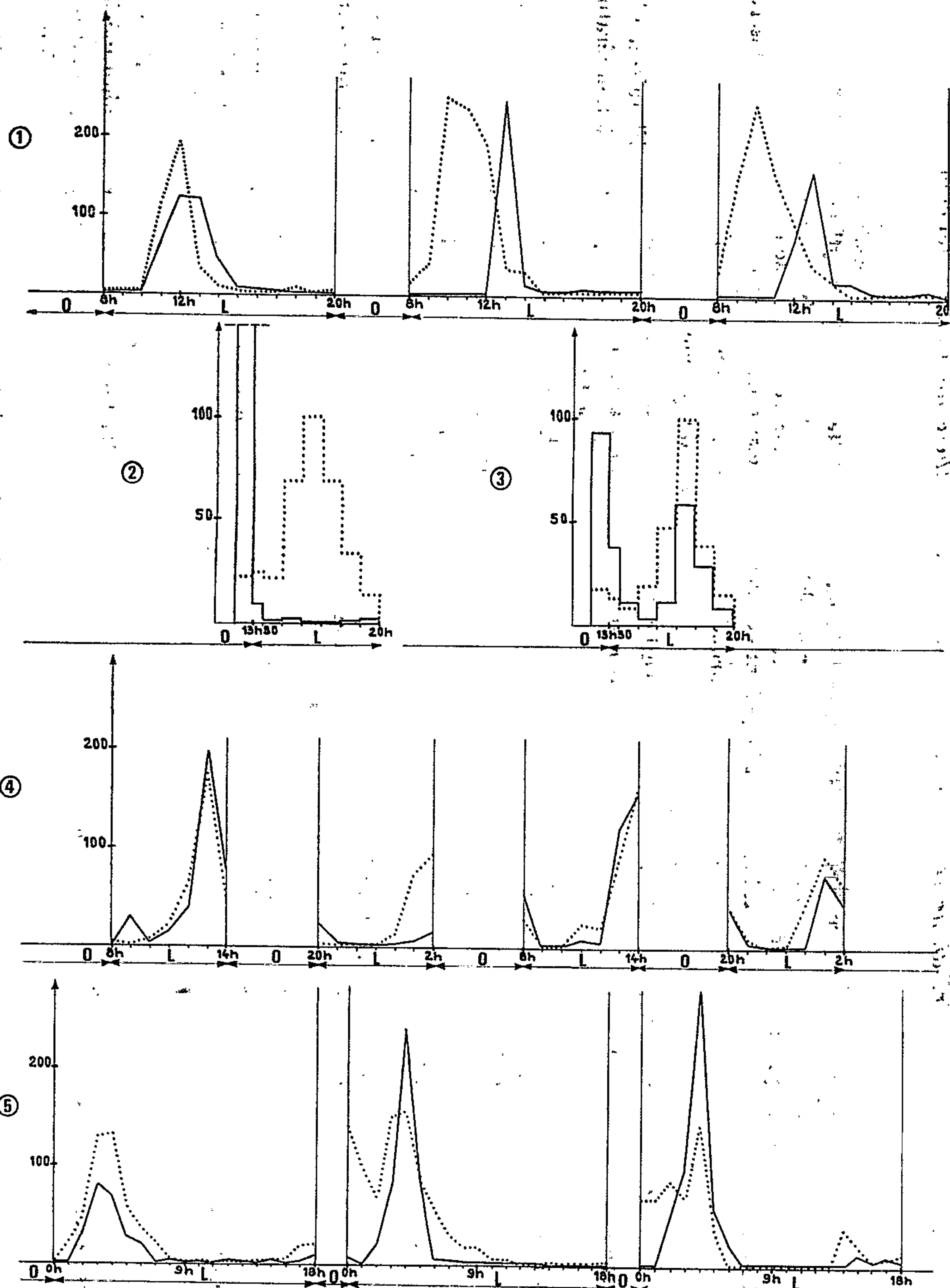
Numéro de l'expérience.	Ny/Ph (début d'un cycle : 20 h).	Thf/Thc (début d'un cycle : 20 h.)	Caractères de la floraison (ouverture des fleurs et allongement des filets).	Heure de la floraison maximale.	Facteur déterminant le rythme (déclenchement de la floraison).	Observations.
a. (épis isolés)................	0/24	12/12	Normale	11 h à 13 h	T	Id.
		0/24	»	Pas de rythme	–	
b. (courbes 1) (épis isolés).....	12/12	24/0	Nulle	–	–	Floraison plus abondante à température constante
		12/12	Normale	11 h à 13 h	–	
		0/24	»	10 h à 12 h	L	
c. (courbes 2) (épillets isolés ; 3 cycles groupés)..........	$17_{30}/6_{30}$	12/12 (5°C–22°C)	»	11 h à 13 h	T	Id.
		0/24	»	16 h à 18 h	L	
d. (épillets isolés).............	22/2	12/12	»	11 h à 13 h	T	Id.
		0/24	»	21 h à 22 h	L	
e. (épillets isolés).............	24/0	12/12	»	(*)	T	Floraison plus abondante à températures alternées
		0/24	Allongement faible des filets	(*)	–	
f. (courbes 4) (épis isolés).....	6/6	6/6	Normale	13 h à 14 h et 1 h à 3 h	?	La floraison se poursuit pendant la thermopériode froide
		0/12	»	13 h à 14 h et 1 h à 2 h	L	
g. (courbes 5) (épis isolés......	18/18	18/18	»	Rythme	–	2e floraison à la fin de la photopériode, se poursuivant pendant la nyctipériode
		0/36	»	»	–	

Ny, durée en heures de la nyctipériode ; Ph, durée en heures de la photopériode ; Thf, durée en heures de la thermopériode froide (10°C) ; Thc, durée en heures de la thermopériode chaude (22°C); T, température, L, lumière.

(*) Pour que l'obscurité soit complète, on compte seulement en fin d'expérience le nombre total de fleurs épanouies.

totale). La maturation des fleurs est vraisemblablement favorisée par une température élevée (expériences *b*, *c* et *d*).

4° La floraison, lorsqu'elle est induite, peut se dérouler même à la température de 10°C (expérience *f*).



Légendes pour l'ensemble des courbes : en abcisse, temps en heures.
En ordonnée : nombre de fleurs épanouies. L, lumière. O, obscurité.
En pointillés : température constante de 22°C. En traits pleins : températures alternées.

D'après le schéma de l'expérience *c* (Thf/Thc = 12/12), si les épillets soumis à une alternance quotidienne de température sont placés non plus à 5°C mais 10, 15 ou 18°C, un certain nombre de fleurs s'épanouiront

à l'obscurité, mais la lumière déclenchera une floraison complémentaire d'autant plus importante que la température est plus élevée (tableau II et courbes 3).

TABLEAU II.

Rythmes thermiques.	% de floraisons à l'obscurité par rapport au nombre total de fleurs épanouies.	% de floraisons à la lumière.
22- 5°C	94	6
22-10°C	64	36
22-15°C	49	51
22-18°C (courbes 3 : trois cycles groupés)	38	62
22°C constant	5	95

L'ensemble des résultats précédents nous amène à penser que trois phases interviennent successivement dans la réalisation de l'anthèse du *Lolium italicum* : une phase de maturation, une phase de déclenchement, une phase de déroulement. La température et la lumière jouent un rôle plus ou moins important dans l'accomplissement de ce phénomène. Une température élevée favorise la maturation des fleurs (l'intensité de la floraison est accrue); un thermopériodisme est capable de déterminer un rythme quotidien de floraison quelle que soit la durée de l'éclairement; par contre, le facteur thermique ne semble jouer qu'un rôle accessoire dans le déroulement même de l'anthèse lorsqu'elle est induite. Si la lumière est capable, surtout à température constante de déclencher l'anthèse, elle ne joue qu'un rôle limité sur l'intensité de la floraison et n'intervient pas dans son déroulement. La température semble être le facteur essentiel de l'anthèse de *Lolium italicum.*

(*) Séance du 25 janvier 1965.
(1) *Mém. Soc. Sc. Nat. Cherbourg*, 7, 1873, p. 105.
(2) *Agr. J.*, 51, 1959, p. 169.
(3) *Agr. J.*, 51, 1959, p. 191.
(4) Pour éviter les effets de la fanaison et de l'étiolement, les épis ou les épillets sont mis en présence d'une solution glucosée.
(5) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1176.

(*Laboratoire de Biologie végétale S. P. C. N., 12, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

CYTOLOGIE. — *Sur la signification des îlots cellulaires non chromaffines au cours du développement de la médullo-surrénale du Rat.* Note (*) de Mme **Odile Diner**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Parmi les nombreuses observations déjà publiées sur le développement de la médullo-surrénale du Rat, l'existence, brièvement mentionnée par Pankratz (1), de deux sortes de cellules, différant par leur taille, et, d'autre part, la présence, signalée par Mitchell (2) au cours de la première semaine post-natale, de foyers hématopoïétiques ne semblent pas avoir suffisamment retenu l'attention.

Nos propres recherches nous ont en effet conduite à admettre que pendant la dernière semaine du développement intra-utérin et à la naissance, une notable partie des cellules de la médullo-surrénale du Rat ne se rattache pas à la lignée des cellules chromaffines.

Comme Bennett (3) sur la medulla du Chat adulte, nous avons utilisé dans cette étude, concurremment à la réaction chromaffine, la technique de Bodian, avec laquelle il semble que le cytoplasme des cellules médullaires de la lignée chromaffine se montre argyrophile; nous avons aussi intensifié la réaction chromaffine par un passage des coupes dans le liquide de Fontana.

Ces méthodes permettent de distinguer dans la médullo-surrénale deux catégories cellulaires.

Une première catégorie comprend des cellules qui apparaissent argyrophiles et argentaffines dans les conditions que nous venons de préciser et qui deviendront ultérieurement les cellules chromaffines. Elles sont distribuées en petits groupes (*fig.* 3 et 7), au voisinage des faisceaux nerveux qui très tôt envahissent l'ébauche glandulaire (*fig.* 1, 2, 4, 5 et 6). Ces cellules se distinguent précocement dans l'ébauche surrénale : on les observe déjà chez des embryons de 14 jours. Un peu plus tard, au 19e jour de la vie embryonnaire, il devient possible, comme l'a déjà remarqué Smitten (4), d'obtenir à leur niveau la réaction chromaffine. La microscopie électronique nous permet de confirmer la différenciation précoce de ces cellules : déjà chez l'embryon de 14 jours, nous avons observé, le long des fibres nerveuses, des cellules dont le cytoplasme contient des granules opaques aux électrons, entourés d'une membrane; ces granules, morphologiquement comparables à ceux de l'adulte, ont cependant en général une taille plus petite et sont moins abondants. Nous avons plusieurs fois rencontré des cellules de ce type en mitose (*fig.* 19); on peut en trouver encore chez le raton de 14 jours. L'innervation de ces cellules peut se faire précocement, comme en témoignent des images caractéristiques

de synapses observées chez un embryon de 15 jours (*fig.* 17). La taille des terminaisons nerveuses est souvent, chez l'embryon, moins grande que chez l'adulte et les vésicules présynaptiques moins nombreuses.

La deuxième catégorie cellulaire est répartie en îlots, souvent volumineux. Ces îlots, étroitement enserrés par les gros faisceaux nerveux, contiennent eux-mêmes de très nombreuses fibres nerveuses (*fig.* 6, 7, 8, 9 et 10). Que ce soit au cours de la vie embryonnaire ou après la naissance, les cellules qui les constituent ne sont pas chromaffines; elles ne sont pas davantage argentaffines (*fig.* 11) ou argyrophiles (*fig.* 7, 8, 9 et 14), ce qui rend peu probable leur différenciation ultérieure en cellules chromaffines. C'est au niveau de ces îlots qu'apparaissent les premières cellules nerveuses (*fig.* 8), encore rares chez l'embryon, plus nombreuses dans la période post-natale (*fig.* 12, 13 et 15) et dont la présence, en nombre variable, a été maintes fois signalée chez le Rat adulte. Dans ces îlots, très riches en fibres nerveuses, il y a également, de toute évidence, des

EXPLICATION DES FIGURES.

Abréviations utilisées : *a*, aorte; *cx*, cortex; *i*, îlot de cellules médullaires n'appartenant pas à la lignée chromaffine; *m*, medulla; *r*, rein; *s*, surrénale; *sy*, ébauche ganglionnaire sympathique.

Fig. 1. — Innervation d'une surrénale d'un embryon de Rat de 14 jours (G × 325. Méthode de Cajal).

Fig. 2. — Innervation d'une surrénale d'un embryon de Rat de 15 jours (G × 325. Méthode de Cajal).

Fig. 3. — Surrénale d'un embryon de Rat de 16 jours. On remarquera les nombreux petits groupes de cellules paraganglionnaires, ici argyrophiles et un « îlot » dans la région externe de la glande (G × 50. Méthode de Bodian).

Fig. 4. — Innervation des surrénales d'un embryon de Rat de 16 jours (G × 50. Méthode de Cajal).

Fig. 5 et 6. — Innervation d'une surrénale d'un embryon de Rat de 16 jours : coupes à des niveaux différents de la surrénale située sur la droite de la figure 4 dont la figure 5 représente une portion agrandie. Sur la figure 6, on remarquera un « îlot » richement innervé, ici plus sombre (G × 130. Méthode de Cajal).

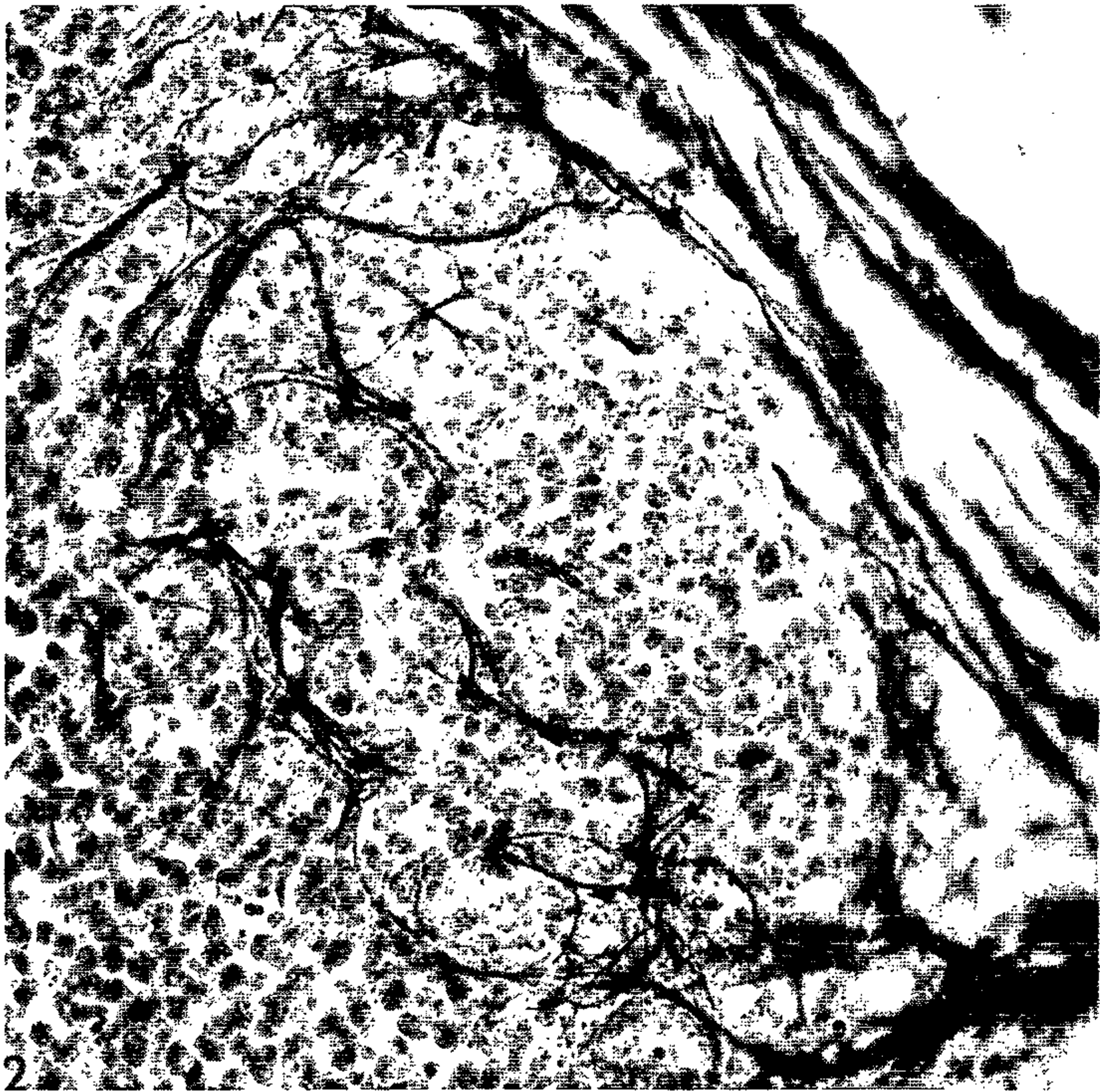
Fig. 7. — Surrénale d'un embryon de Rat de 18 jours. On notera les petits groupes de cellules paraganglionnaires, ici argyrophiles, et quatre « îlots » dont l'un, au centre, est volumineux (G × 130. Méthode de Bodian).

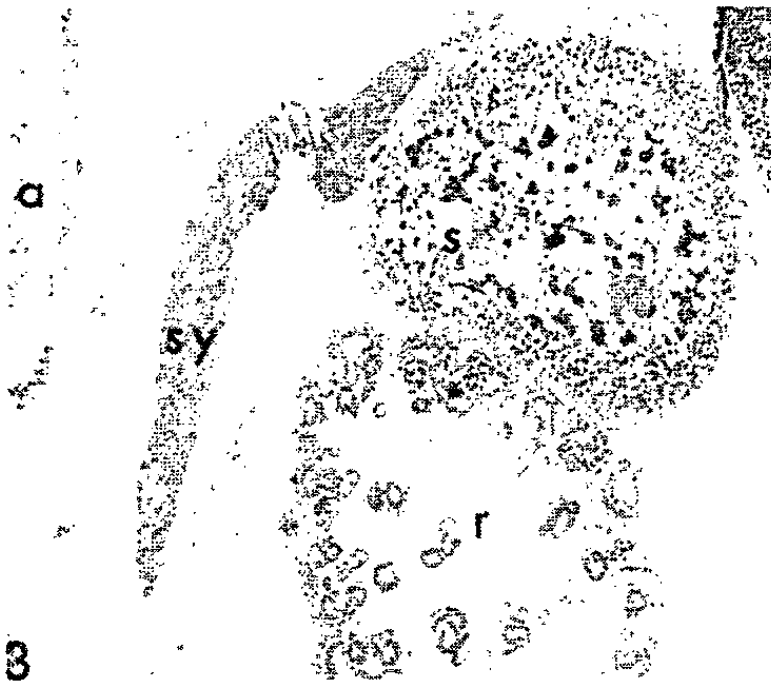
Fig. 8. — Surrénale d'un embryon de Rat de 18 jours montrant un « îlot » au niveau duquel se remarque une cellule nerveuse. Dans la partie supérieure, quelques cellules paraganglionnaires, ici argyrophiles, s'appliquent contre l' « îlot » (G × 500. Méthode de Bodian).

Fig. 9. — Surrénale d'un embryon de Rat de 18 jours montrant des groupes de cellules paraganglionnaires, ici argyrophiles, et des « îlots » contenant de nombreuses fibres nerveuses (G × 325. Méthode de Bodian).

Fig. 10. — Innervation de trois « îlots » d'une surrénale d'un embryon de Rat de 18 jours (G × 325. Méthode de Cajal).

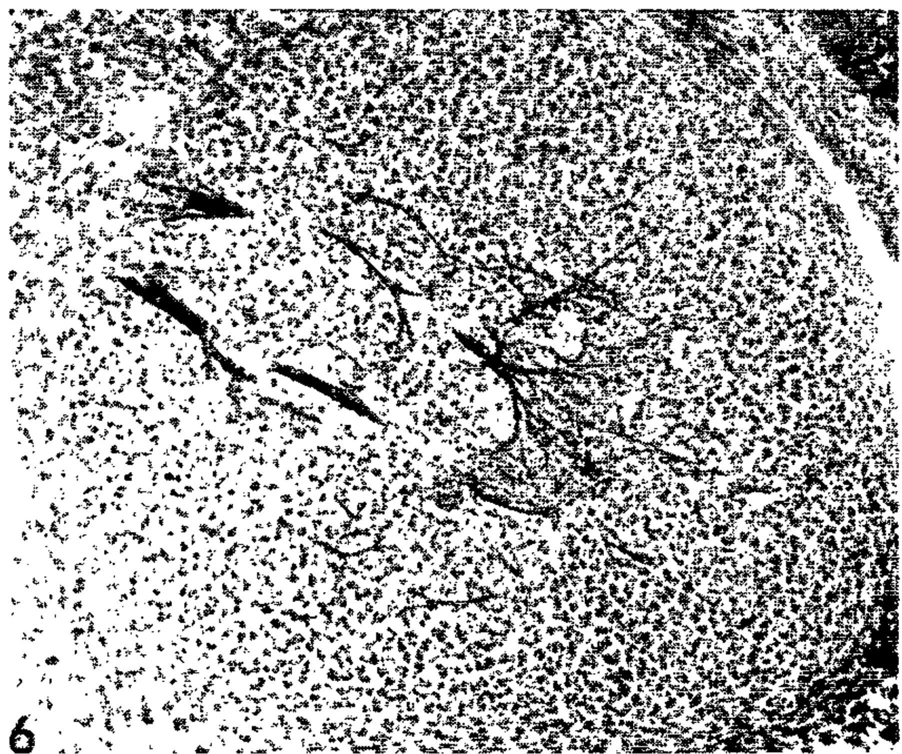

1

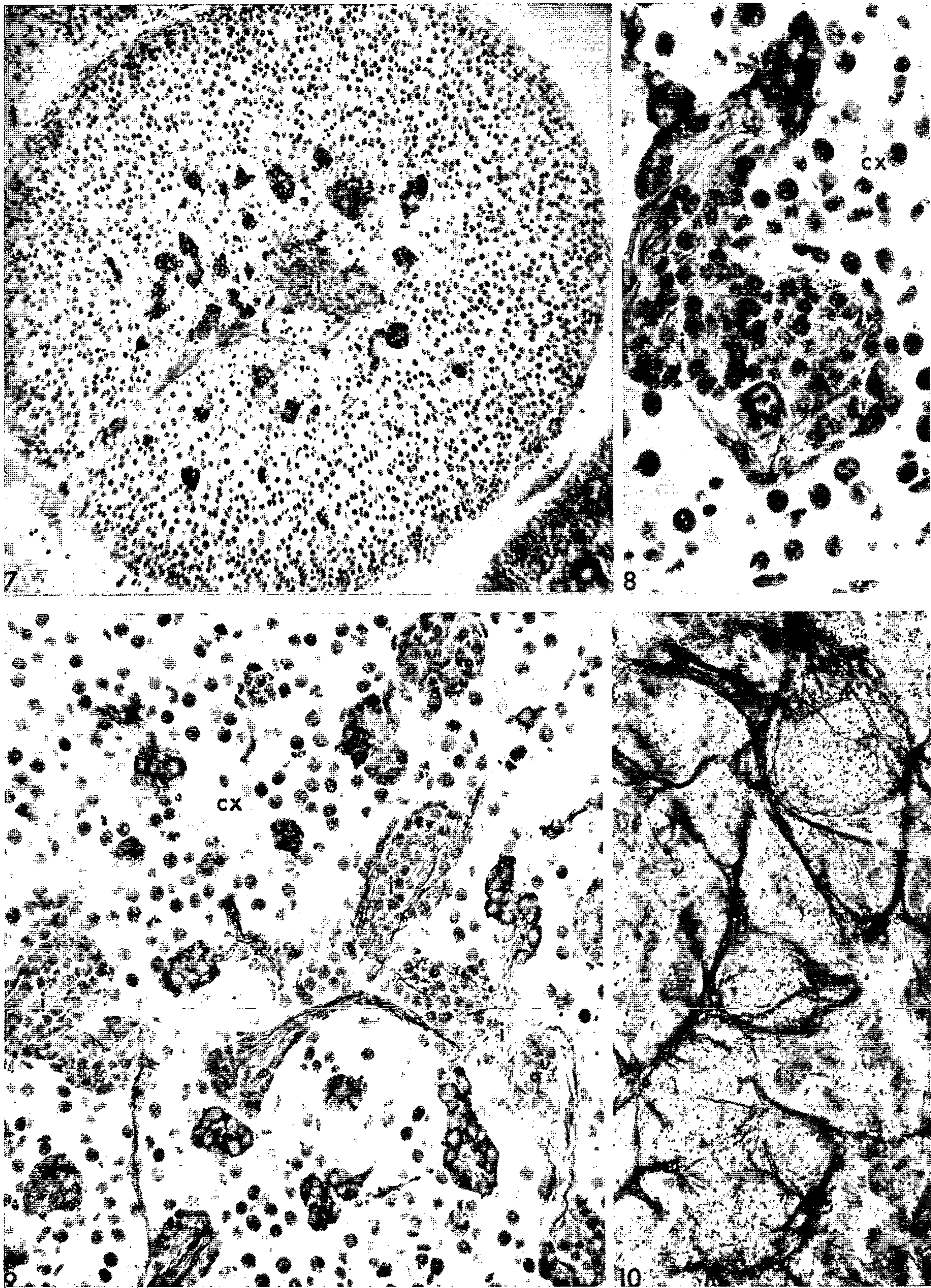

2

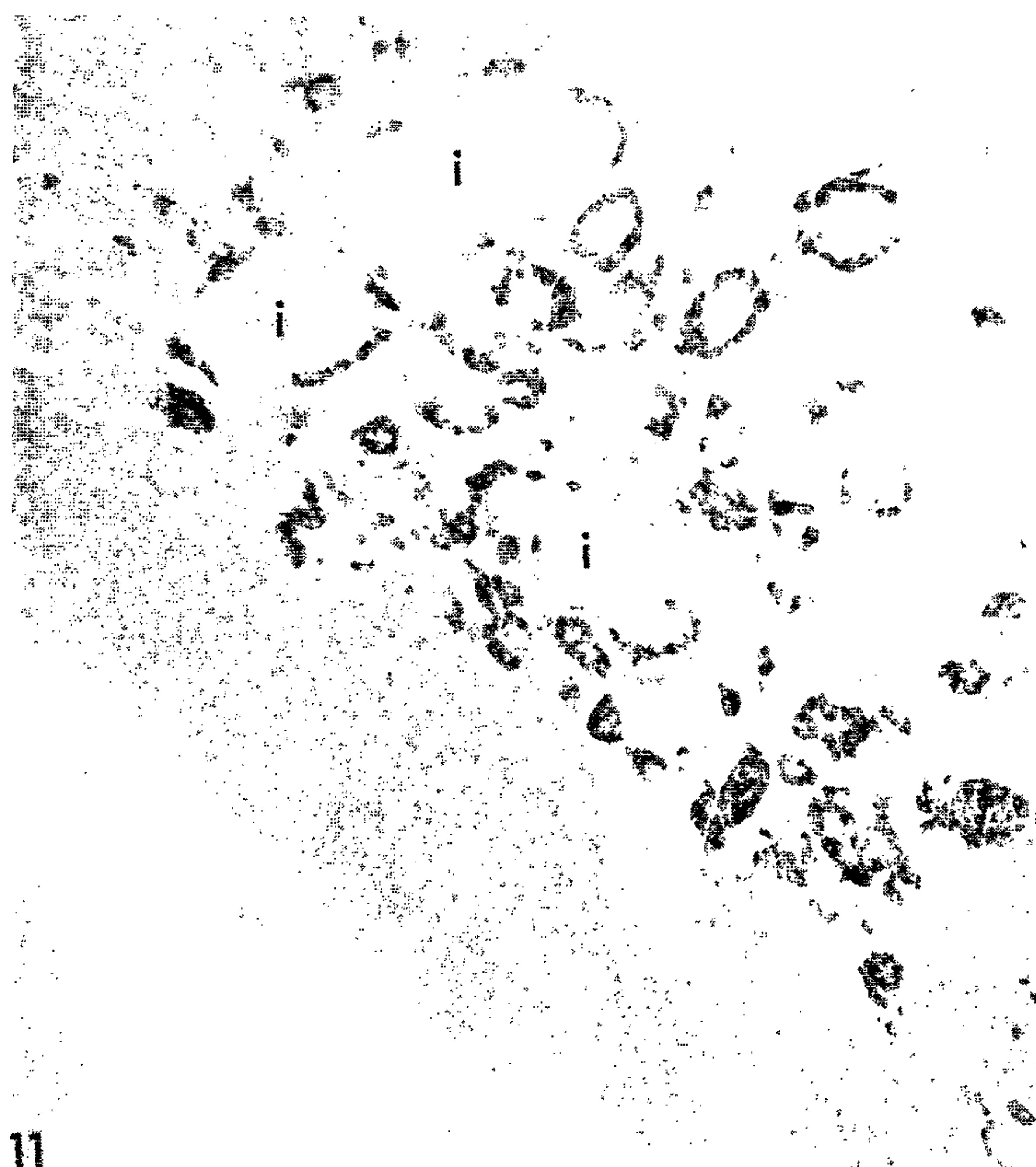

a
sy
s
r
3


a
sy
s
s
r
r
4


5

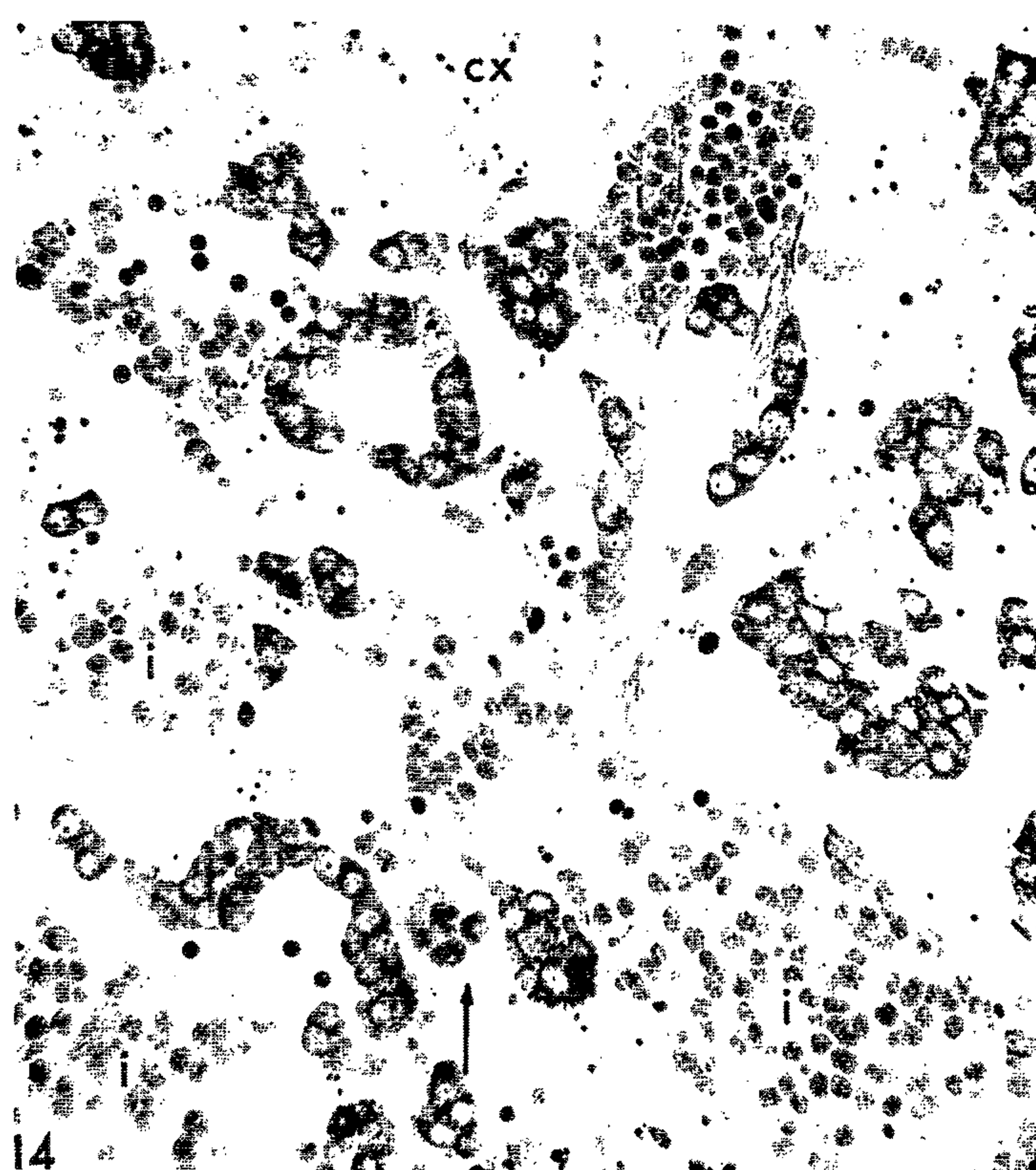

6


7
8
cx
cx
9
10


i
i
i
11

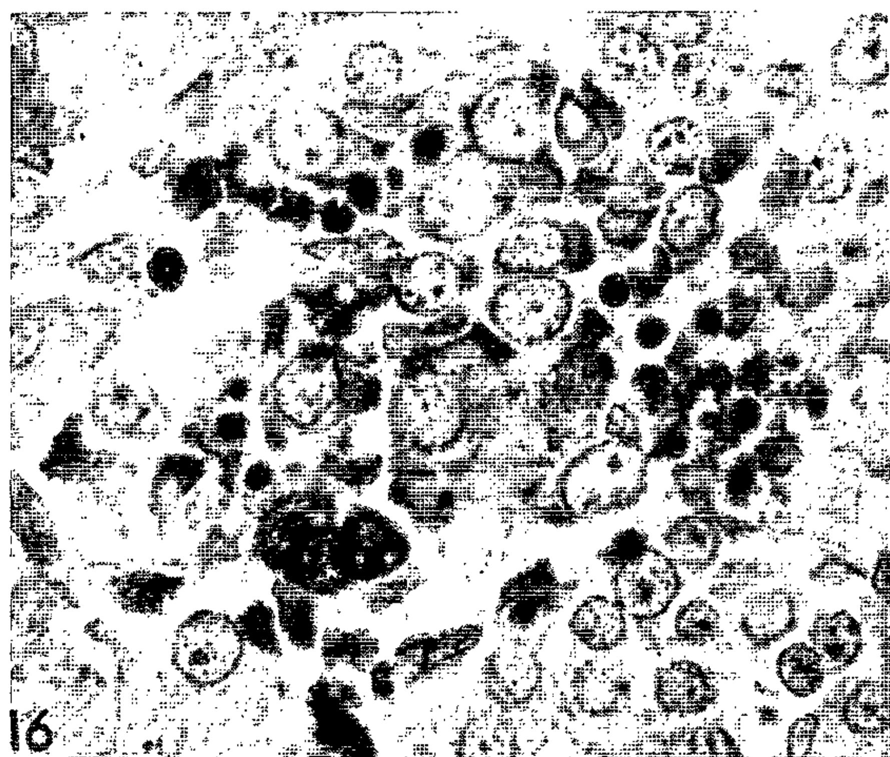

12

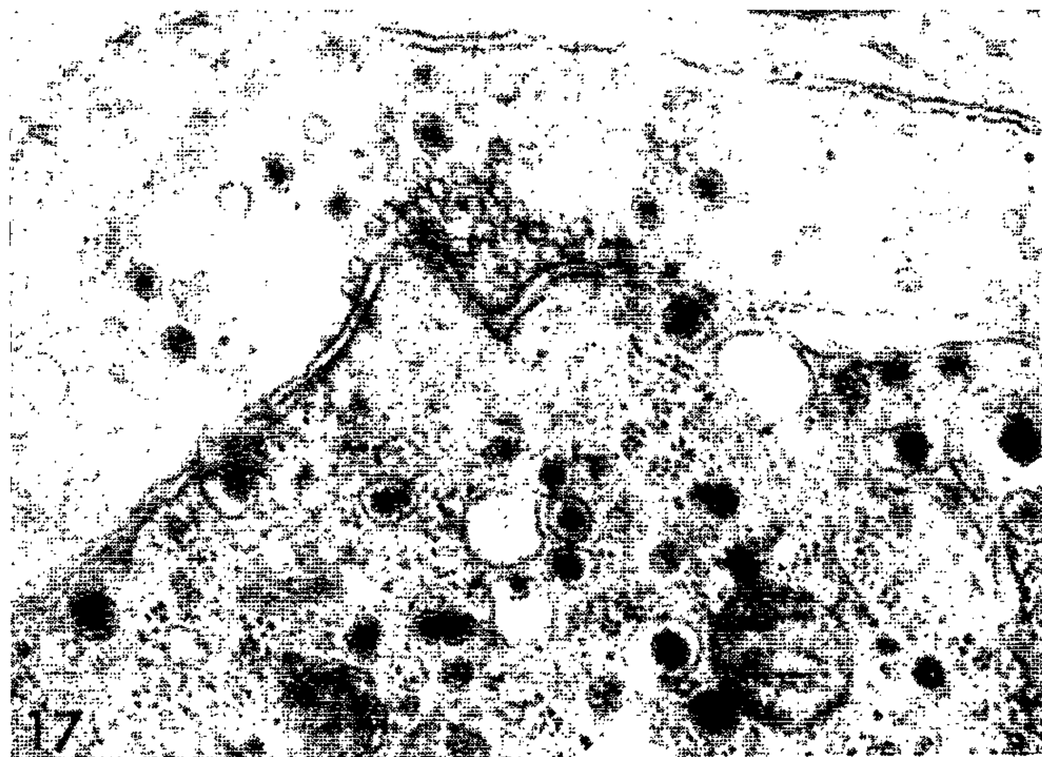

13

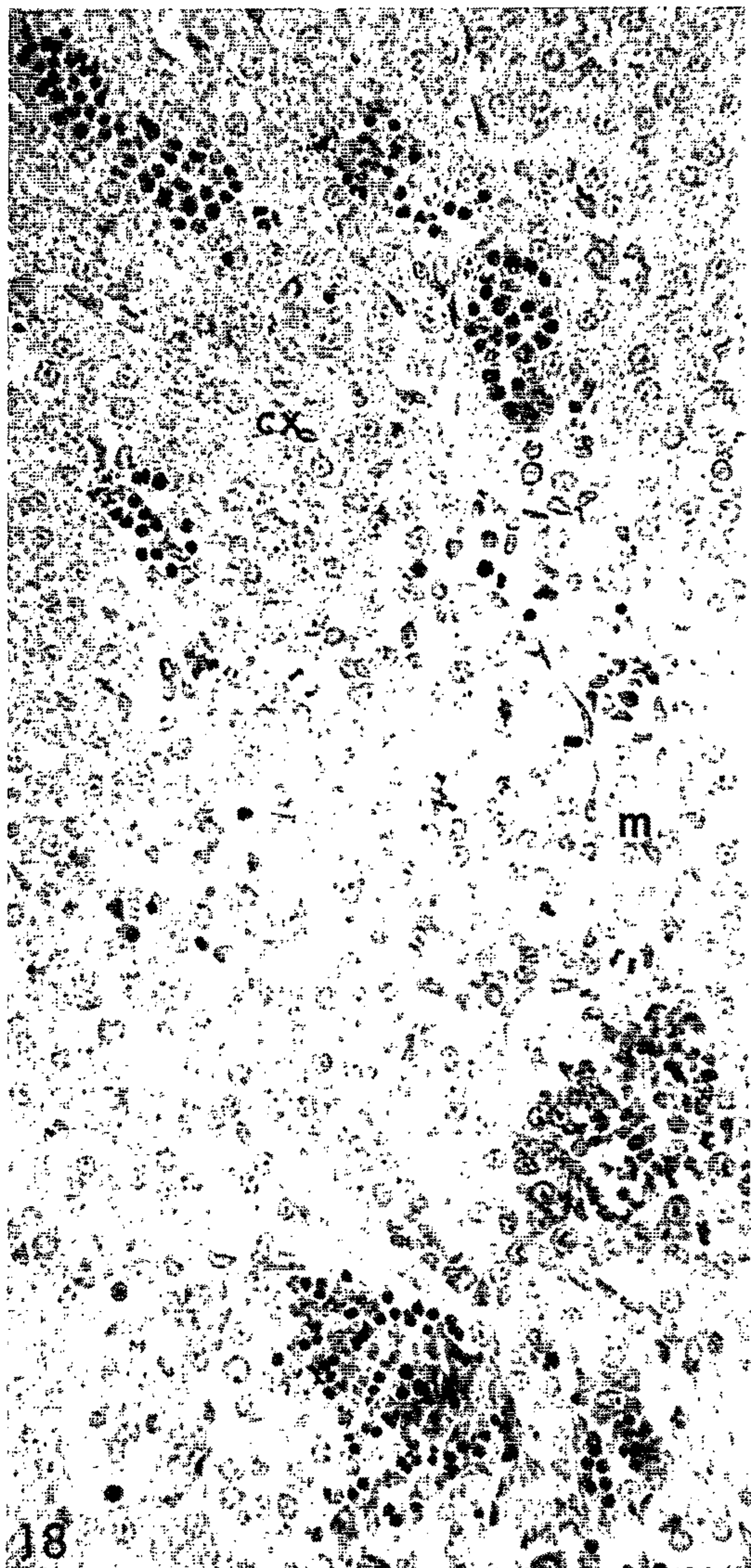

cx
i
i
i
14


cx
m
15

PLANCHE IV.







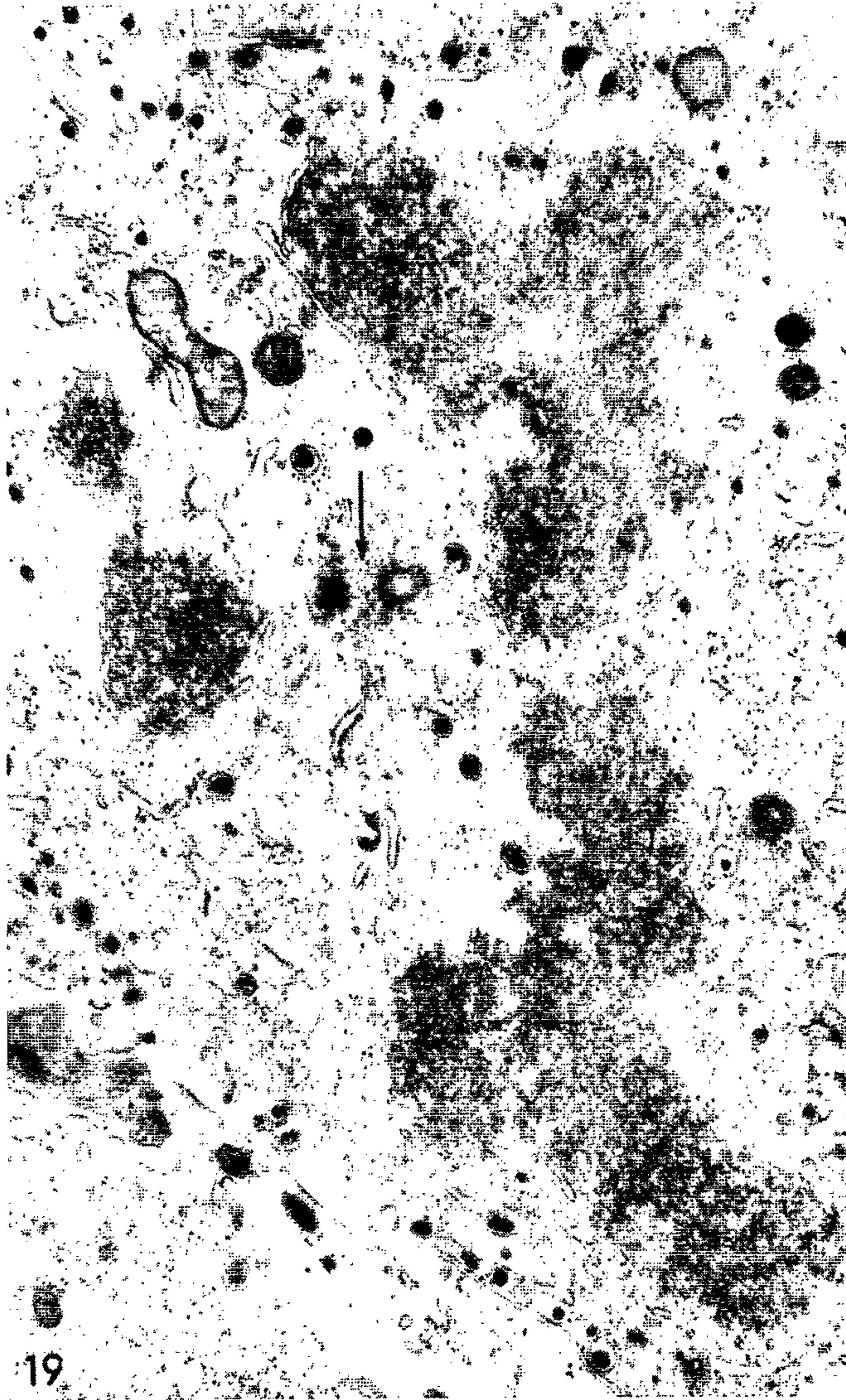


Fig. 11. — Surrénale d'un Rat nouveau-né montrant trois « îlots » entourés par une couronne de cellules chromaffines (G × 130. Réaction argentaffine effectuée après la réaction chromaffine).

Fig. 12 et 13. — Neurones dans la médullo-surrénale d'un Rat de 4 jours (G × 800. Méthode de Cajal).

Fig. 14. — Surrénale d'un Rat nouveau-né. On notera, en haut de la figure, un amas de petites cellules à noyau condensé ainsi qu'une cellule géante de type mégacaryocytaire, désignée par une flèche, en bas de la figure (G × 325. Méthode de Bodian).

Fig. 15. — Surrénale d'un Rat de deux semaines environ. On observe dans la medulla deux petits ganglions de cellules nerveuses (G × 325. Méthode de Cajal).

Fig. 16. — Surrénale d'un Rat de 3 jours. Un groupe de neurones voisine avec des normoblastes et trois petites cellules très basophiles (G × 800. Méthode de Mann-Dominici).

Fig. 17. — Synapse au niveau d'une cellule paraganglionnaire d'un embryon de Rat de 15 jours (micrographie électronique). On remarquera dans la région où s'accolent la membrane de la fibre nerveuse et celle de la cellule paraganglionnaire trois zones synaptiques présentant chacune un amas de vésicules présynaptiques et l'opacité caractéristique du cytoplasme sous-synaptique. On notera également du côté présynaptique la présence de granules de type sécrétoire mêlés aux vésicules (G × 40 000. Fix. : tétroxyde d'osmium après traitement au glutaraldéhyde. Col. : citrate de plomb).

Fig. 18. — Surrénale d'un Rat de 3 jours. Foyers hématopoïétiques situés dans le cortex (en haut) et dans la medulla (en bas) (G × 325. Méthode de Mann-Dominici).

Fig. 19. — Mitose de cellule paraganglionnaire d'un Rat nouveau-né (micrographie électronique). On remarquera, indiqués par une flèche, les centrioles, d'où rayonnent quelques filaments fusoriaux (G × 26 000. Fix. : tétroxyde d'osmium après traitement au glutaraldéhyde. Col. : citrate de plomb).

cellules de Schwann participant à l'engainement, encore très incomplet, des fibres nerveuses.

Cellules nerveuses et cellules de Schwann suffisent-elles à rendre compte du volume total de ces îlots ? Ceux-ci, à la naissance et surtout dans la semaine qui la suit, se creusent de lacunes et s'infiltrent de foyers hématopoïétiques où se reconnaissent notamment mégacaryocytes et normoblastes (*fig.* 14), mêlés à des cellules nerveuses devenues plus abondantes (*fig.* 16). Des foyers hématopoïétiques s'observent également entre les travées de cellules corticales, surtout au niveau de la réticulée fœtale (*fig.* 18). Il est possible que ces phénomènes de la période post-natale soient liés à un remaniement vasculaire. Notons en effet que Preto-Parvis et Carini ([5]), chez le Chat, ont montré qu'au cours des deux premières semaines post-natales, de nouvelles voies sanguines s'établissent, les collecteurs veineux intra-médullaires recueillant à la fois le sang des capillaires corticaux et celui des capillaires médullaires qui, chez l'embryon, suivaient des circuits distincts.

Si des remaniements vasculaires analogues se produisent chez le Rat — ce que de nouvelles recherches devront établir — ils pourraient entraîner la dislocation des îlots et une redistribution des fibres nerveuses accompagnée de leur engainement définitif par les cellules de Schwann.

Dans les îlots de cellules médullaires non chromaffines, formés en partie de cellules nerveuses plus ou moins différenciées et de cellules de Schwann, la présence de foyers hématopoïétiques ajoute encore beaucoup à la diversité des types cellulaires. Les phénomènes dont ces îlots sont le siège et qui ne sont pas encore complètement élucidés, doivent être, d'autre part, soigneusement distingués de ceux qui accompagnent la réorganisation post-natale du cortex. Il importe notamment de ne pas confondre les pycnoses normoblastiques avec des pycnoses affectant les cellules de la réticulée fœtale.

(*) Séance du 18 janvier 1965.

(1) D. S. Pankratz, *Anat. Record*, 49, 1931, p. 31-49.
(2) R. M. Mitchell, *Anat. Record*, 101, 1948, p.161-181.
(3) H. S. Bennett, *Amer. J. Anat.*, 69, 1941, p. 333-370.
(4) N. A. Smitten, *J. Embr. Morphol.*, 10, 1962, p. 152-166.
(5) V. Preto-Parvis et A. Carini, *Arch. Ital. Anat. Embr.*, 55, 1951, p. 228-268.

(*Laboratoire de Cytologie, Faculté des Sciences, 12, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

HISTOPHYSIOLOGIE. — *Le remaniement osseux périlacunaire.* Note (*) de M. **Charles-Albert Baud** et Mlle **Dominique-Hélène Dupont**, présentée par M. Albert Policard.

Des phénomènes de remaniement osseux périlacunaire sont mis en évidence par les méthodes de marquage à la glycine tritiée et à la tétracycline.

L'os est le siège d'une reconstruction morphologique continue par résorption et apposition, non seulement pendant les périodes de croissance, mais pendant toute la vie. L'ensemble des phénomènes du remaniement osseux chez la Souris a été étudié récemment par Dupont (1); le remaniement périlacunaire, qui est le plus mal connu de ces processus, fait l'objet de cette Note.

L'existence d'un remaniement périlacunaire a été suggérée d'abord par la constatation faite par Lipp (2) d'un changement de forme des lacunes au cours de la vie. Puis les observations effectuées par Baud et Weber-Slatkine (3), Baud et Dupont (4), Baud (5) au microscope électronique ont montré deux aspects différents des lacunes et de leur contenu, paraissant correspondre à une activité de résorption et à une activité d'apposition des ostéocytes.

Nous avons alors essayé de mettre en évidence des phénomènes d'apposition périlacunaire, en utilisant d'une part la glycine tritiée pour marquer le collagène, et d'autre part la tétracycline pour marquer le constituant minéral de la substance osseuse.

Des souris âgées de 5 jours à 2 ans ont reçu une injection de glycine tritiée à raison de 5 μCi par gramme de poids corporel, et ont été sacrifiées de 5 à 24 h après l'injection. Les fémurs de ces souris ont été décalcifiés et inclus dans la paraffine, et les coupes autoradiographiées selon la méthode de Caro et Van Tubergen (6). Chez les souris de 5 jours, les ostéocytes et tous les rebords lacunaires sont fortement marqués; chez les souris adultes, on observe toujours le marquage du rebord de quelques lacunes, même dans les territoires de l'os qui se sont déposés depuis longtemps.

D'autres souris de 5 jours à 2 ans ont reçu une injection de chlorhydrate de tétracycline à raison de 0,35 mg par gramme de poids corporel, et ont été sacrifiées 3 jours après l'injection. Leurs fémurs, inclus dans le méthacrylate de méthyle, ont été débités en coupes transversales qui ont été usées ensuite jusqu'à une épaisseur de 60 μ et observées au microscope à fluorescence dans les conditions décrites dans une Note précédente de Baud et Dupont (7). Sur les coupes d'os des souris jeunes de 2 à 3 semaines, les parois des lacunes de nombreux ostéocytes apparaissent marquées par la tétracycline; chez les souris adultes, quelques-unes le sont également, localisées aussi bien dans l'os ancien que dans le plus récemment formé.

Si l'incorporation de la glycine tritiée dans le collagène du rebord lacunaire autour des ostéocytes jeunes avait été déjà observée par Young [8], elle n'avait pas été mise en évidence autour d'ostéocytes adultes par Carneiro et Leblond [9]. Avec l'histidine tritiée, Tonna, Cronkite et Pavelec [10] avaient observé un léger marquage des lacunes chez la souris de 15 jours, mais aucun marquage chez la souris d'un an.

D'autre part, le marquage lacunaire par les tétracyclines avait été vu occasionnellement par Ghosez [11], Urist, Zaccalini, MacDonald et Skoog [12], Harris, Jackson et Jowsey [13], Hulth et Olerud [14], mais n'avait pas été mis en relation avec des phénomènes de remaniement périlacunaire.

Le marquage intense des rebords lacunaires, dans le tissu osseux récemment formé, correspond à la transformation de la lacune, primitivement de forme globuleuse, en une cavité elliptique allongée; ce remodelage s'effectue par une apposition d'os sur certaines parois, et par une résorption sur d'autres. Le marquage plus discret d'un petit nombre de lacunes dans le tissu osseux adulte, même déposé depuis longtemps, prouve l'existence de minimes phénomènes d'apposition faisant suite à de légères résorptions, et pouvant se produire pendant toute la vie sous l'action des ostéocytes.

(*) Séance du 25 janvier 1965.

(1) D. H. Dupont, *Rev. suisse Zool.*, 71, 1964, p. 709-775.
(2) W. Lipp, *Acta anat.*, 22, 1954, p. 151-201.
(3) C. A. Baud et S. Weber-Slatkine, *Bull. Micr. appl.*, 11, 1961, p. 73-76.
(4) C. A. Baud et D. H. Dupont, *Proc. 5th internat. Congr. electron Micr.*, 2, 1962, p. QQ-10.
(5) C. A. Baud, *Acta anat.*, 51, 1962, p. 209-225.
(6) L. G. Caro et R. P. Van Tubergen, *J. Cell. Biol.*, 15, 1962, p. 173-188.
(7) C. A. Baud et D. H. Dupont, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3129.
(8) R. W. Young, *Anat. Rec.*, 143, 1962, p. 1-13.
(9) J. Carneiro et C. P. Leblond, *Exptl. Cell. Research*, 18, 1959, p. 291-300.
(10) E. A. Tonna, E. P. Cronkite et M. Pavelec, *J. Histochem. Cytochem.*, 10, 1962, p. 601-609.
(11) J. P. Ghosez, *Arch. Biol.*, 70, 1959, p. 169-178.
(12) M. R. Urist, P. S. Zaccalini, N. S. MacDonald et W. A. Skoog, *J. Bone Joint Surg.*, 44 B, 1962, p. 464-484.
(13) W. H. Harris, R. H. Jackson et J. Jowsey, *J. Bone Joint Surg.*, 44 A, 1962, p. 1308-1320.
(14) A. Hulth et S. Olerud, *Acta Soc. med. Upsal.*, 67, 1962, p. 219-231.

(*Institut de Morphologie, Faculté de Médecine, Genève, Suisse.*)

PHYSIOLOGIE. — *Mise en évidence, chez la Ratte Wistar, d'une différence de sensibilité, d'une souche à l'autre, au stimulus copulatoire.* Note (*) de M. **Claude Aron**, Mmes **Gitta Asch** et **Jacqueline Roos**, transmise par M. Max Aron.

La comparaison, chez deux souches de rattes Wistar, de la fréquence des phénomènes de lutéinisation suscités par un stimulus copulatoire limité à un coït fait apparaître une différence de réactivité, d'une souche à l'autre, au stimulus coïtal.

Deux d'entre nous ont montré antérieurement, avec L. Asch, que le coït réalisé prématurément au cours du cycle œstral était doué d'une action ovulatoire chez la Ratte [(1), (2), (3)].

Par la suite, nous avons établi, avec M. M. Luxembourger, l'existence d'une relation linéaire entre la fréquence des phénomènes de lutéinisation suscités par le coït et l'intensité du stimulus copulatoire, exprimée par le logarithme du nombre des coïts (4).

Nous avions utilisé pour ces expériences des rattes de souche Wistar (5) élevées dans notre Institut depuis une douzaine d'années.

Disposant, depuis lors, d'une nouvelle souche de rattes Wistar en provenance d'un autre élevage (6), il nous a paru intéressant d'étudier, chez cette souche, l'action ovulatoire du rapprochement sexuel afin de déterminer s'il existait ou non, d'une souche à l'autre, une différence de réactivité au stimulus copulatoire.

Conduite des expériences. — 32 rattes Wistar de notre élevage (souche I) pesant 190 ± 3 g et présentant des cycles réguliers de 4 jours ont reçu, le 1er jour du cycle (diœstrus I), entre 10 et 11 h, une dose de 10 μg d'œstradiol destinée à favoriser une acceptation précoce du mâle par la femelle; 20, parmi ces rattes, ont accepté le mâle entre 17 et 18 h, le 2e jour du cycle (diœstrus II). Le rapprochement sexuel a été contrôlé *de visu* et limité à un coït. Les rattes ont été sacrifiées le 3e jour du cycle entre 17 et 18 h (proœstrus), stade antérieur de plusieurs heures à celui où se déclenchent les ruptures folliculaires dans les conditions de la ponte spontanée chez la Ratte.

27 rattes Wistar de la nouvelle souche de notre élevage (souche II), pesant $208 \pm 3{,}8$ g, ont été soumises à l'action de 10 μg d'œstradiol, mises au mâle et sacrifiées dans les mêmes conditions que celles du groupe précédent; 15 parmi ces rattes ont accepté le mâle, le stimulus copulatoire étant limité, comme ci-dessus, à un coït.

Résultats des expériences. — Nos observations révèlent une différence statistiquement très significative entre les fréquences des phénomènes de lutéinisation suscités par un stimulus copulatoire d'un coït, respectivement chez les rattes de la souche I et chez celles de la souche II : cette

fréquence apparaît plus élevée chez les rattes de la souche II (10 cas sur 15) que chez celles de la souche I (4 cas sur 20) ($p < 0,01$) (7).

Ils confirment l'action très faiblement lutéinisante propre à la dose de 10 μg d'œstradiol utilisée dans ces expériences (9). Cette action ne s'est manifestée qu'en 1 cas sur 12 chez les rattes de la souche II ayant refusé le mâle, cette fréquence différant très significativement, du point de vue statistique ($p < 0,01$), de celle notée chez les femelles ayant accepté le mâle (10 cas de lutéinisation sur 15).

Discussion des résultats et conclusions. — Des expériences antérieures, dues à deux d'entre nous [(10), (11)], ont montré que l'action ovulatoire exercée par le coït, chez la Ratte, au cours du cycle œstral, était liée à une décharge réflexe de gonadostimuline préhypophysaire empruntant le relais hypothalamique.

L'un d'entre nous a établi, d'autre part, avec L. Asch (12), chez la Ratte, que la fréquence des phénomènes de lutéinisation suscités par la gonadostimuline au cours du cycle œstral, s'accroissait avec la dose administrée.

On peut donc admettre, pour rendre compte des résultats ci-dessus relatés, qu'à un stimulus copulatoire de même intensité peut correspondre, selon la souche utilisée, une décharge de gonadostimuline variable quantitativement, en vertu, sans doute, d'une réactivité différente au stimulus coïtal, d'une souche à l'autre, des « centres » nerveux impliqués dans cette décharge réflexe de gonadostimuline.

La détermination du degré de réactivité d'une souche de Rat au stimulus coïtal apparaît donc comme un préalable indispensable à la mise en œuvre de toute expérimentation effectuée dans le domaine de la ponte provoquée chez la Ratte.

(*) Séance du 25 janvier 1965.

(1) Cl. Aron, G. Asch et L. Asch, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1864.

(2) Cl. Aron, G. Asch et L. Asch, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 2173.

(3) Cl. Aron, G. Asch et L. Asch, *Gyn. Obst.*, 62, 1963, p. 53.

(4) Cl. Aron, G. Asch, J. Roos et M. M. Luxembourger, *C. R. Soc. Biol.*, 158, 1964, p. 1129.

(5) Cette souche provenait de l'élevage de Commentry.

(6) Élevage Janvier, Le Genest, Mayenne.

(7) Nous avons utilisé la méthode des probabilités exactes, selon Lamotte (8), pour la comparaison de pourcentages établis à partir de petits effectifs.

(8) M. Lamotte, *Initiation aux méthodes statistiques en Biologie*, Masson, Paris, 1957, 144 pages.

(9) Nous rappelons que les effets lutéinisants d'une dose de 10 μg d'œstradiol ne se sont manifestés qu'en 2 cas sur 32, chez des rattes de la souche I, au cours de nos précédentes expériences (4).

(10) Cl. Aron et G. Asch, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3056.

(11) Cl. Aron et G. Asch, *C. R. Soc. Biol.*, 157, 1963, p. 1055.

(12) Cl. Aron et L. Asch, *Arch. Anat. micr. Morphol. exp.*, 49, 1960, p. 177.

(*Institut d'Histologie, Faculté de Médecine, rue Kirschleger, Strasbourg.*)

BIOLOGIE. — *Influence de la vacuité du tube digestif sur le pouvoir de régénération caudale du Lumbricide* Eophila dollfusi *Tétry*. Note (*) de M. **Alain Gallissian**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Chez *Eophila dollfusi* en période d'activité, la vacuité du tube digestif provoque en quelques jours, chez 45 % des individus et en l'absence de toute diapause, l'apparition du pouvoir de régénération caudale. Le remplissage du tube digestif par une substance non digestible est sans effet.

On sait que chez les Lumbricides hétérodynames la régénération postérieure ne s'effectue que pendant la période de diapause, durant laquelle les vers restent enroulés dans une logette de terre et jeûnent complètement. On peut soupçonner une influence du jeûne sur le pouvoir régénérateur : chez une espèce homodyname, *Eiseniella tetrædra* f. *typica*, Gay [1] a montré que le jeûne augmente l'activité régénératrice des individus. J'ai étudié sur la régénération caudale d'*Eophila dollfusi* l'influence d'un jeûne prolongé dans deux conditions expérimentales : 1° la privation de toute nourriture solide, assurant la vacuité du tube digestif; 2° l'ingestion de substance non digestible (papier filtre) distendant le tube digestif sans nourrir l'individu. Gay a en effet montré une différence significative dans l'activité régénératrice entre les individus qui ingèrent du sable et les individus dont le tube digestif reste vide.

Des vers jeunes ou adultes récoltés en octobre, durant la période normale d'activité, sont conservés sur une mince couche d'eau. La vacuité totale du tube digestif est ainsi réalisée au bout de 5 à 6 jours. Les expériences ont été effectuées à une température voisine de 17°. 60 individus ont été répartis en deux séries expérimentales :

1. Amputation de la moitié postérieure du corps au moment de la mise en expérience;
2. Amputation au même niveau après 4 jours de jeûne.

Des individus amputés au même niveau mais ingérant du papier filtre servent de témoins. Dans la série 2 les premiers régénérats sont apparus 11 jours après la section. Au bout de 2 mois, 14 vers sur 29 ont présenté un régénérat comptant de nombreux segments. La régénération est finalement complète. Dans la série 1, l'apparition des premiers régénérats a été un peu plus tardive, vers le 16e jour après la section. Au bout de 2 mois, 14 individus sur 28 ont présenté des régénérats identiques à ceux de la première série. Pendant toute la durée de l'expérience, les vers sont restés actifs et n'ont jamais présenté l'enroulement caractéristique de la diapause.

Dans ces conditions bien particulières, il est donc possible d'obtenir chez 45 % des individus des régénérats caudaux normalement constitués en dehors de toute diapause. La comparaison entre les deux séries montre,

d'autre part, qu'un jeûne de quelques jours avant la section provoque une apparition plus rapide des régénérats. Pour les témoins qui absorbent du papier filtre, aucun cas de régénération n'a pu être observé. La régénération caudale est donc provoquée par la vacuité totale du tube digestif et non par le jeûne lui-même. Si l'on rapproche ce résultat du fait que les individus décapités et privés par là même de nourriture ne présentent pas de régénération caudale, on est conduit à admettre que le processus comporte un relai dans la partie antérieure du corps : la vacuité du tube digestif provoquerait par voie nerveuse une modification au niveau des cellules neurosécrétrices du système nerveux central qui interviennent dans la croissance du régénérat.

Après l'apparition du régénérat, j'ai nourri à nouveau les individus en les replaçant dans leur milieu normal. Le plus souvent, le régénérat filiforme est tombé au bout de quelques jours et n'a pas été remplacé. Dans les quelques cas où le régénérat a été conservé, je n'ai pu observer d'augmentation du nombre des métamères déjà formés. Ces observations confirment l'hypothèse d'une influence du remplissage du tube digestif sur la sécrétion d'une hormone nécessaire à la croissance et au bourgeonnement de nouveaux segments à l'extrémité postérieure.

Mes résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par Saussey [2] sur *Allolobophora icterica*, espèce qui régénère en dehors de la période de diapause, et dont la régénération serait hâtée par quelques jours de jeûne préalable.

Ainsi, diapause et régénération postérieure peuvent être complètement dissociées : dans les expériences précédentes, il y a régénération sans diapause; dans mes expériences d'ablation des ganglions cérébroïdes [3], il peut y avoir diapause sans régénération. Il est donc permis d'envisager les deux phénomènes comme étant sous la dépendance de deux mécanismes hormoniques distincts. Dans les diapauses naturelles, il est vraisemblable que c'est le déclenchement de la diapause qui, en provoquant la vacuité du tube digestif, détermine la régénération caudale.

(*) Séance du 25 janvier 1965.

(1) R. GAY, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 88, p. 625.

(2) M. SAUSSEY, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3119.

(3) A. GALLISSIAN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1158.

(*Laboratoire de Biologie générale*
de la Faculté des Sciences de Marseille.)

BIOLOGIE. — *Contribution à l'étude du comportement du Gastéropode* Leucochroa candidissima *Draparnaud à l'égard des facteurs climatiques.* Note (*) de Mlles **Dominique Bonavita** et **Annie Bonavita**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Dans toutes les conditions de température et d'humidité maintenues constantes et en toute saison, *Leucochroa candidissima* Draparnaud évolue inévitablement, plus ou moins rapidement, vers l'état de repos sous un épiphragme épais. Le réveil, accompagné d'une absorption d'eau considérable, est toujours temporaire. La réactivité aux facteurs externes varie selon les saisons mais la poursuite du cycle évolutif de l'animal au laboratoire exige qu'il soit soumis à de fréquentes variations de température et d'humidité.

Leucochroa candidissima Draparnaud, Gastéropode pulmoné strictement méditerranéen, forme très facilement un épiphragme épais qu'il est susceptible de conserver plusieurs mois et même plusieurs années dans certaines conditions, quelle que soit la saison.

L'espèce hiverne normalement en terre, épiphragmée. Durant cette saison, l'exposition des individus à une température voisine de 20-25° C dans une atmosphère saturée d'humidité provoque la chute de l'épiphragme, qui se reforme ensuite en moins de 24 h. Des températures plus basses ou plus élevées sont inefficaces.

Au printemps, époque de l'accouplement et de la ponte, les individus peuvent être observés en activité même durant la journée. Au laboratoire, en atmosphère saturée et à une température constante voisine de 15° C, on peut observer une activité prolongée durant plusieurs semaines. A des températures constantes plus élevées, les individus de printemps perdent leur épiphragme mais le reforment rapidement.

Durant l'été, les individus se trouvent le jour épiphragmés sur le sol ou perchés sur des tiges basses; mais ils sont capables de perdre leur épiphragme et de se déplacer la nuit pour s'épiphragmer de nouveau le matin. L'exposition d'un individu épiphragmé à une atmosphère saturée d'humidité provoque la chute puis la reformation de l'épiphragme; cette chute étant d'autant plus rapide et la nouvelle formation d'autant plus lente que la température est plus basse (5° C).

En automne, l'enfouissement des individus est fonction des conditions climatiques et variable d'une année à l'autre. Jusqu'au milieu du mois de novembre, en général, les animaux se trouvent sur le sol. Au laboratoire, les individus maintenus à basse température, en atmosphère saturée, demeurent actifs pendant 7 à 8 jours. Cette période d'activité se réduit à 3 jours à 10° C et ne dépasse pas 48 h pour des températures supérieures.

Un abaissement brusque et important de température, en atmosphère toujours saturée, déclenche, en toute saison, une perte temporaire de l'épiphragme. Il en est de même d'une augmentation de l'état hygro-

métrique agissant, même à température élevée, sur un individu épiphragmé ayant préalablement séjourné en atmosphère plus sèche. Tout individu épiphragmé peut être temporairement activé par de telles variations brusques d'état hygrométrique ou de température. Un individu peut être ainsi stimulé à sécréter plusieurs épiphragmes en quelques jours.

Lors d'une reprise d'activité, les individus absorbent des quantités d'eau importantes. On constate alors une augmentation de 85 % en moyenne du poids des parties molles. A cette période d'activité succède une période d'inactivité caractérisée par une perte de poids atteignant 10 % du poids des parties molles. Cette période, de courte durée, précède la formation d'un nouvel épiphragme, à partir de laquelle le poids de l'animal décroît insensiblement jusqu'à un état d'équilibre.

Ainsi, dans des conditions externes de température et d'humidité maintenues constantes, l'état d'activité de l'animal n'est jamais que temporaire : tout individu évolue inévitablement vers le repos sous un épiphragme. C'est chez les individus de printemps, à 15° C en atmosphère saturée, que l'état d'activité se maintient le plus longtemps, sans dépasser quelques semaines. Dans les conditions naturelles, les périodes d'activité, notamment le rythme nycthéméral plus ou moins régulier en été avec activité nocturne, sont déterminées par des changements de température ou d'humidité.

Il existe en outre une variation cyclique annuelle de l'état physiologique propre à l'animal, régissant sa réactivité aux facteurs externes et conditionnant le rythme saisonnier du réveil printanier. Les jeunes individus sont soumis à ce cycle comme les adultes. Mais à aucun moment de ce cycle annuel, on ne peut définir de conditions optimales de température et d'humidité permettant l'activité indéfinie.

(*) Séance du 25 janvier 1965.

[*Laboratoire de Biologie générale de la Faculté des Sciences de Marseille* et *Laboratoire de Psychophysiologie comparée, I. N. P. (C. N. R. S.), Marseille.*]

BIOLOGIE. — *Contribution à l'étude des systèmes de neurosécrétion d'*Anilocra physodes *L.* (*Crustacé Isopode*, Cymothoidæ). Note (*) de MM. **Pierre Juchault** et **Jean-Jacques Legrand**, transmise par M. Albert Vandel.

L'organe de Bellonci d'*Anilocra physodes* est indépendant de la glande du sinus. Cette dernière a une structure complexe et renferme plusieurs produits de neurosécrétion dont l'origine et la nature sont différentes. Elle entre en connexion avec deux nerfs issus du ganglion sous-œsophagien.

Les quelques données concernant les systèmes de neurosécrétion chez les Flabellifères sont dues à Amar (1) et à Gabe [(2), (3)]. Elles concernent deux organes céphaliques : la glande du sinus et l'organe de Bellonci. L'homologation de ce dernier à l'organe X (MTGX) des Décapodes proposées par Amar, a été confirmée par Gabe chez les Sphéromiens.

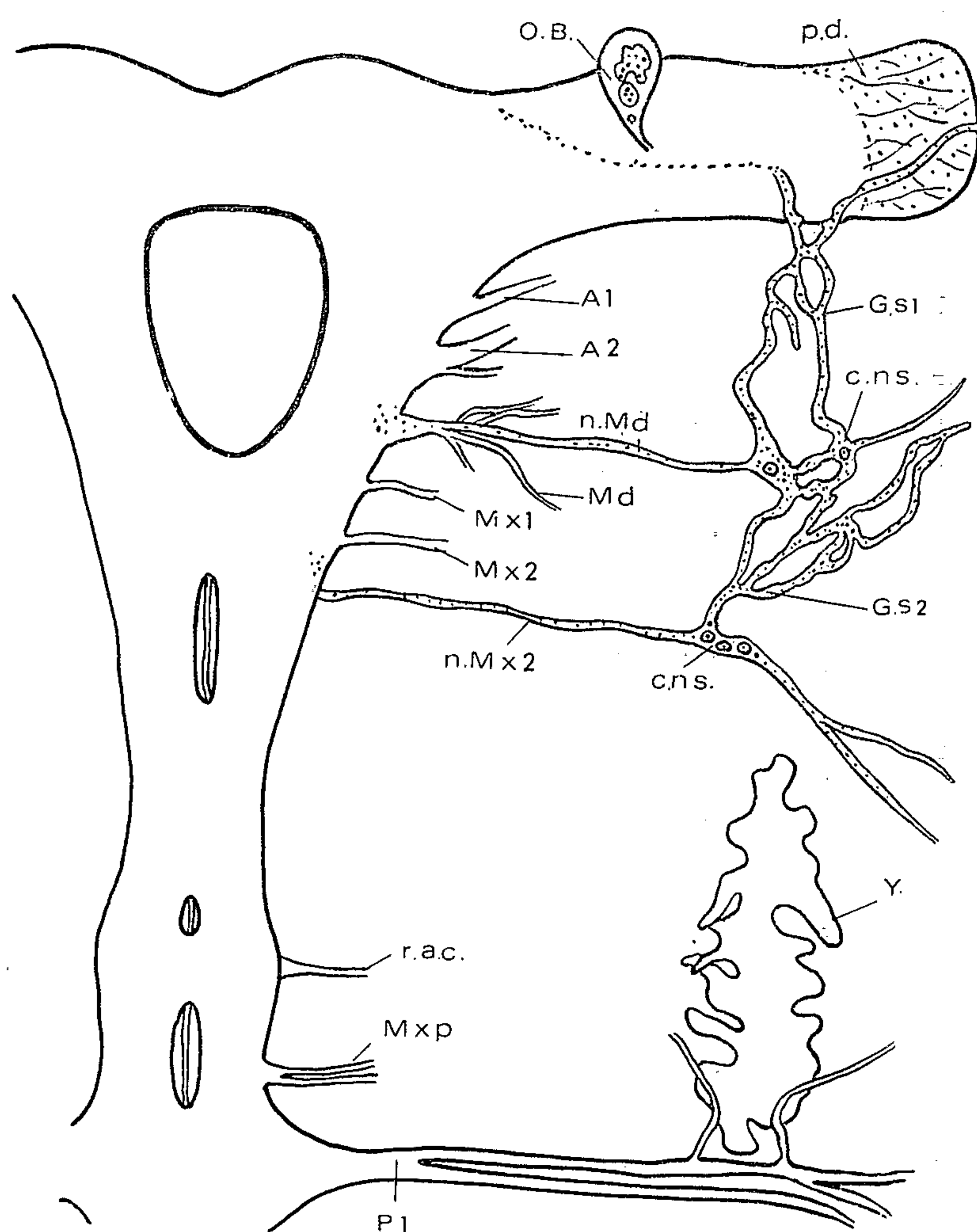
Nous avons effectué l'étude anatomique du système nerveux central d'*Anilocra physodes* sur coupes sériées colorées à l'hématoxyline chromique phloxine de Gomori, à la fuchsine paraldéhyde de Gabe et à l'Azan.

1. Cellules neurosécrétrices. — Le système nerveux central d'*Anilocra physodes* contient deux types principaux de cellules neurosécrétrices correspondant aux cellules A et β décrites par Matsumoto (4) chez *Armadillidium vulgare*.

Les cellules A mesurent de 12 à 25 μ de diamètre; leur cytoplasme se colore uniformément par la phloxine. Elles sont principalement localisées dans le protocérébron parmi les *cellulæ anteriores superiores laterales* et les *cellulæ anteriores inferiores laterales* définies par Gräber (5), à la face ventrale du tritocérébron, ainsi que sur toute la face ventrale et antérieure du ganglion sous-œsophagien, à proximité de l'insertion des nerfs de la mandibule, de la maxillule et de la maxille. Il en existe également quelques-unes au niveau de la medulla interna, dans une région protocérébrale ventrale correspondant aux *cellulæ inferiores laterales anteriores* de Gräber, ainsi qu'à la face ventrale et postérieure du ganglion sous-œsophagien, au niveau de l'insertion de la racine antérieure du nerf cardiaque (r. a. c.) et en avant de l'insertion du nerf du maxillipède (Mxp). Enfin les ganglions abdominaux présentent aussi, ventralement et latéralement, quelques cellules de ce type.

Les cellules β sont très polymorphes. Leur longueur varie de 15 à 55 μ et leur largeur de 10 à 20 μ; leur cytoplasme présente le plus souvent de fines granulations fuchsinophiles ou hématoxylinophiles. Elles sont principalement localisées dans la medulla interna, la medulla externa, la lame ganglionnaire, et dans une région du protocérébron correspondant aux

cellulæ anteriores superiores mediales et aux *cellulæ anteriores inferiores mediales* de Gräber. Également abondantes à la face ventrale et latérale de tous les ganglions thoraciques et abdominaux, elles sont par contre plus rares à la face ventrale du tritocérébron et du ganglion sous-œsophagien.



Reconstitution schématique de la structure
du système nerveux central céphalique (légende dans le texte);
en pointillé : accumulations de la neurosécrétion.

2. Organe de Bellonci (*fig.* : O. B.). — Gabe a signalé chez les Sphéromiens l'existence d'une sécrétion autochtone dans l'organe de Bellonci. Nous avons retrouvé chez *Anilocra physodes* tous les signes de cette sécrétion autochtone, qui est plus abondante chez les mâles que chez les femelles. Par contre nous n'avons pas observé de connexions entre l'organe de Bellonci et la glande du sinus. Cette dernière observation, appuyée par l'existence de différences d'affinités tinctoriales entre les deux organes, nous conduit à partager l'opinion de Carlisle (*in* litt., cité

par Gabe, 1954), qui estime que l'organe de Bellonci des Isopodes serait assimilable à la *pars distalis* de l'organe X des Décapodes (SPX), donc indépendant de la glande du sinus.

3. GLANDE DU SINUS. — La glande du sinus offre une structure beaucoup plus complexe que celle qu'a indiquée Amar. Elle présente de nombreuses ramifications anastomosées et peut s'étendre chez les femelles sur une longueur de 1 à 1,5 mm. Le produit de sécrétion stocké dans les cæcums antérieurs (G. S. 1) se colore surtout par la fuchsine paraldéhyde ou l'hématoxyline chromique, alors que dans les cæcums postérieurs (G. S. 2) la majeure partie du produit prend la phloxine. Cette diversité d'affinité correspond à l'existence de trois voies d'apport du produit de neurosécrétion (*fig.*).

a. Voie protocérébrale. — Nous avons observé dans le pédoncule optique, de longues fibres aboutissant à la glande du sinus. Elles sont chargées de produit de neurosécrétion hématoxylinophile et proviennent d'une région dorsale située en deçà de l'organe de Bellonci et semblant appartenir à la médulla interne.

b. Nerf du ganglion mandibulaire (n. Md). — Il est issu du cortex ventral du ganglion mandibulaire et conflue avec la glande du sinus vers le milieu de son parcours. Dans cette zone de contact on peut observer deux cellules neurosécrétrices de type A (c. n. s.). Après être ressorti de la glande du sinus, il innerve l'hypoderme ventral.

c. Nerf du ganglion maxillaire (n. Mx_2). — Il est issu du neuropile dorsal du ganglion de la maxille et entre en connexion avec l'extrémité postérieure de la glande du sinus. Dans la zone de contact existent quatre à six cellules neurosécrétrices de type A (c. n. s.). Au-delà de la glande du sinus, il passe à proximité de l'organe Y et présente encore à ce niveau un amas de produit de neurosécrétion, puis il innerve des muscles et des glandes tégumentaires céphaliques.

Signalons enfin qu'il existe dans la partie distale du pédoncule optique (P. d.) une zone où s'accumule également du produit de neurosécrétion se colorant par la phloxine ou par l'hématoxyline chromique. Une partie de ce produit semble provenir des cellules de la medulla externa et de la lame ganglionnaire.

Dans les schémas concernant la structure des organes de neurosécrétion des Décapodes, Carlisle et Knowles ([6]) ont figuré de nombreuses fibres provenant de régions diverses, dont beaucoup sont encore hypothétiques, du système nerveux central. L'étude effectuée chez *Anilocra physodes* confirme la diversité d'origine et probablement de nature du produit de neurosécrétion stocké dans la glande du sinus. Il est par ailleurs remarquable que chez ce représentant de l'ordre des Isopodes les connexions des voies de neurosécrétion soient différentes de celles des Oniscoïdes [Besse et Legrand ([7])] car chez *Porcellio* les mêmes nerfs n. Md

et n. Mx_2 forment, avec d'autres, un plexus nerveux latéral neurosécréteur entrant en connexion avec l'organe Y et par ailleurs indépendant de la glande du sinus.

(*) Séance du 25 janvier 1965.

(1) *Formations endocrines cérébrales des Isopodes marins et comportement chromatique d'*Idotea (*Thèse Sciences*, Paris, 1951, p. 1-139).
(2) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 973.
(3) *Ann. biol.*, 30, 1954, p. 5-62.
(4) *Biol. J. Okoyama Univ.*, 5, 1959, p. 43-50.
(5) *Z. f. Morphol. u. Oekol. d. Tiere*, 26, 1933, p. 334-371.
(6) *Endocrine control in Crustaceans*, Cambridge University Press, 1959.
(7) *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3858.

(*Laboratoire de Biologie animale
de la Faculté des Sciences de Poitiers.*)

ERRATUMS

(*Comptes rendus* du 9 décembre 1964.)

Note présentée le 30 novembre 1964, de M. *Jean-Claude Braconnot*, Sur le développement de la larve de *Doliolum denticulatum* Q. et G. :

Page 4362, les légendes des figures ont été inversées, *il faut lire* : Fig. 1 *au lieu de* Fig. 9; Fig. 2 *au lieu de* Fig. 8; Fig. 3 *au lieu de* Fig. 7; Fig. 4 *au lieu de* Fig. 6; Fig. 6 *au lieu de* Fig. 4; Fig. 7 *au lieu de* Fig. 3; Fig. 8 et 9 *au lieu de* Fig. 2 et 1.



BIOCHIMIE. — *Nouvelles recherches sur l'action comparée de l'acide 3 : 5 : 3'-triiodothyroacétique et du 2 : 4-dinitrophénol sur les phosphorylations oxydatives des mitochondries hépatiques de Rat.* Note (*) de MM. **Jean Roche**, Membre de l'Académie, **Raymond Michel** et **André Leblanc**.

Une étude systématique montre que, dans l'état respiratoire 4, l'acide 3 : 5 : 3'-triiodothyroacétique (TA_3) à faible dose augmente la respiration des mitochondries hépatiques de Rat, tandis qu'il la réduit à de plus fortes concentrations, cette inhibition étant en partie levée par l'addition de cytochrome *c*. Dans l'état 3, TA_3 inhibe toujours la consommation d'oxygène. Ces faits permettent de considérer que l'action de TA_3 est plus complexe que celle du 2 : 4-dinitrophénol sur les oxydations phosphorylantes.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons montré que l'acide 3 : 5 : 3'-triiodothyroacétique (TA_3), métabolite de la 3 : 5 : 3'-triiodothyronine, paraît se comporter d'une façon voisine de celle du 2 : 4-dinitrophénol (DNP) sur les oxydations phosphorylantes des mitochondries hépatiques de Rat. Ainsi, d'une part, la consommation d'oxygène est activée par les deux produits lorsque les mitochondries se trouvent dans l'état respiratoire 4 ([2]) et, d'autre part, TA_3 et DNP rétablissent en partie leur consommation d'oxygène quand elles sont dans l'état 3, la

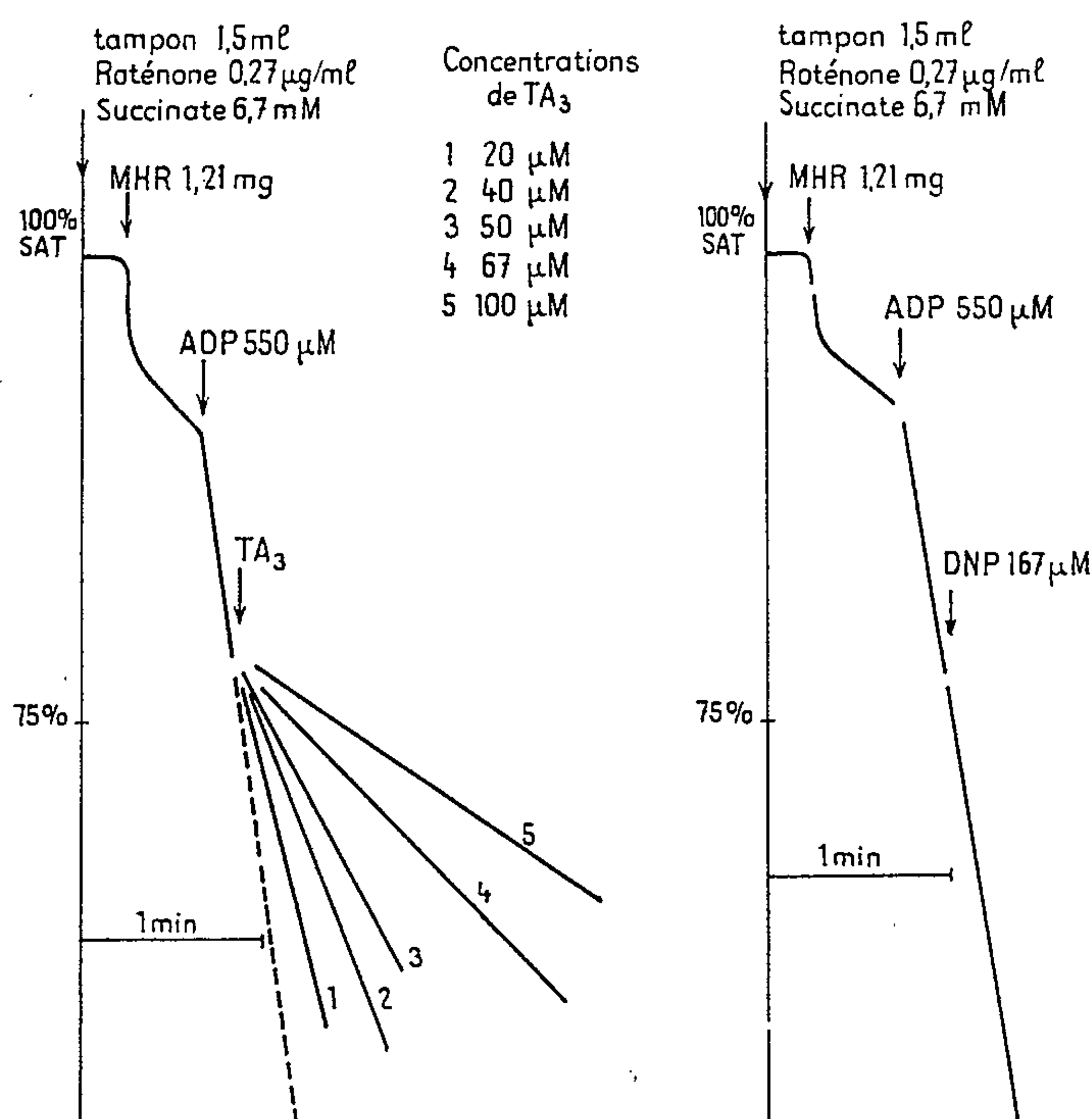


Fig. 1 A. Fig. 1 B.

Fig. 1. — Effets de TA_3 (A) et de DNP (B) sur la respiration mitochondriale en présence de succinate et d'ADP comme accepteur de phosphate (état 3). MHR, mitochondries hépatiques de Rat.

respiration étant alors limitée par la présence d'un antibiotique du type oligomycine.

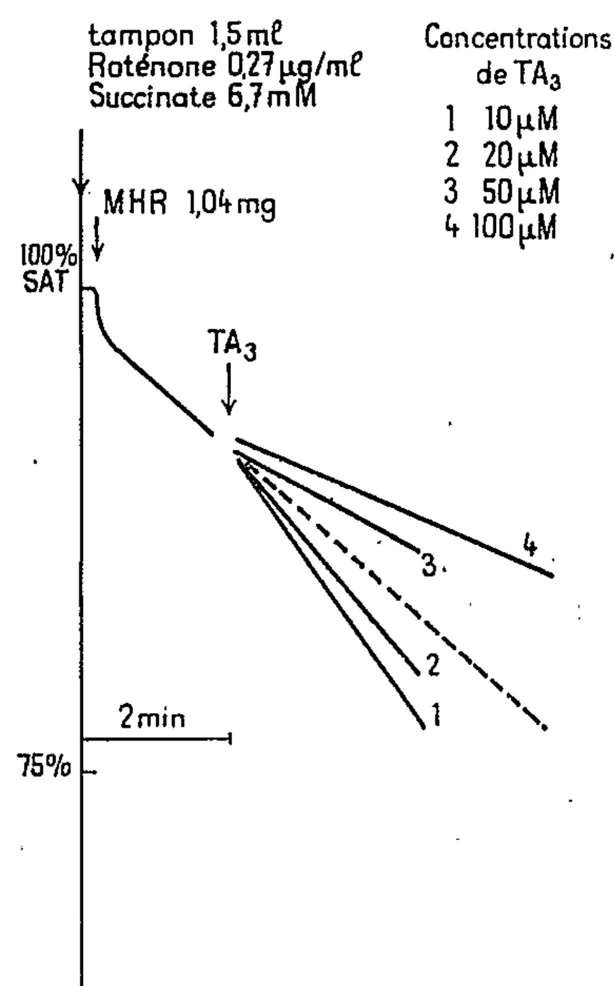


Fig. 2 A.

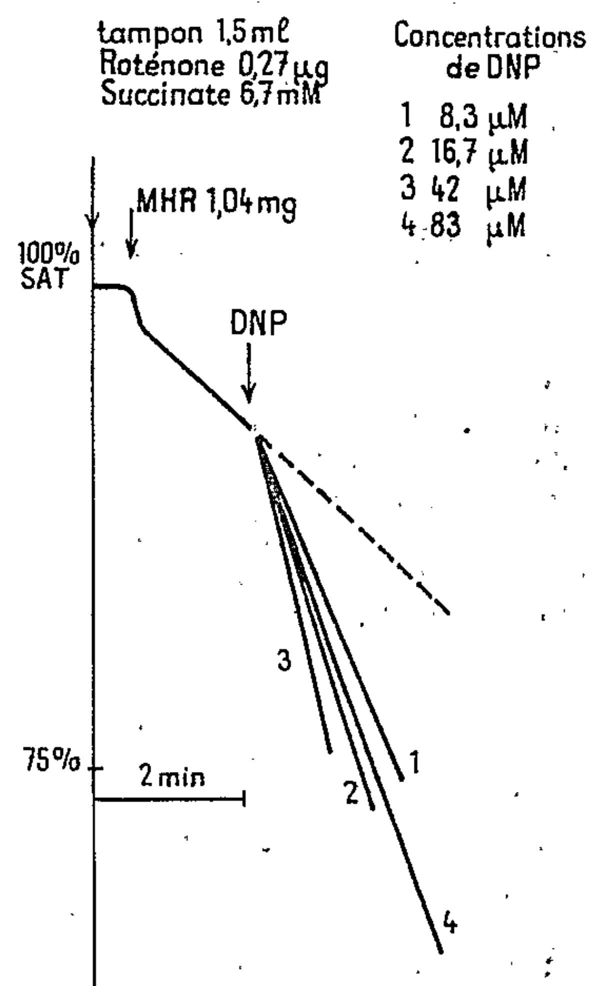


Fig. 2 B.

Fig. 2. — Effets de TA_3 (A) et de DNP (B) sur la respiration mitochondriale en présence de succinate sans accepteur de phosphate (état 4).

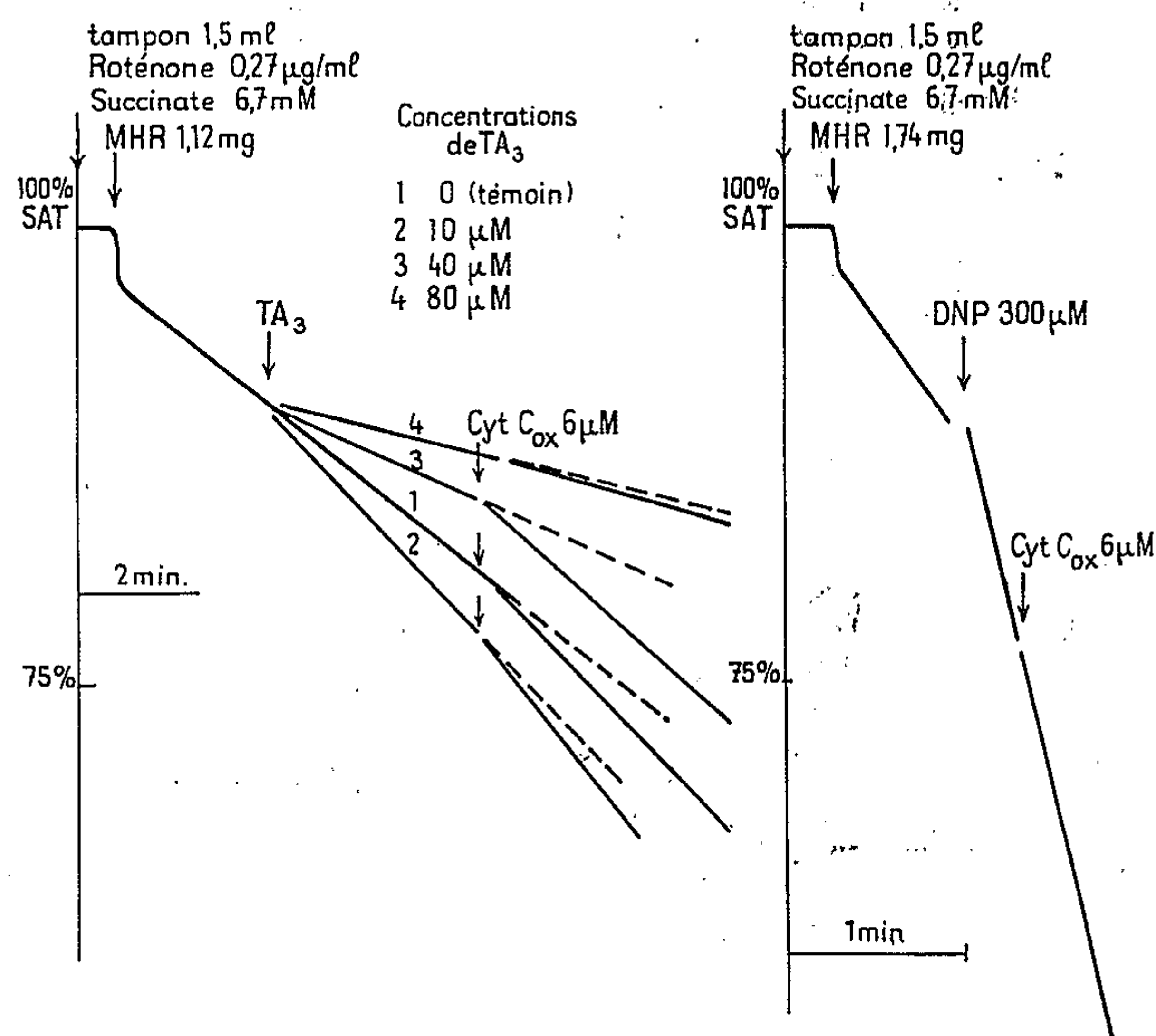


Fig. 3 A.

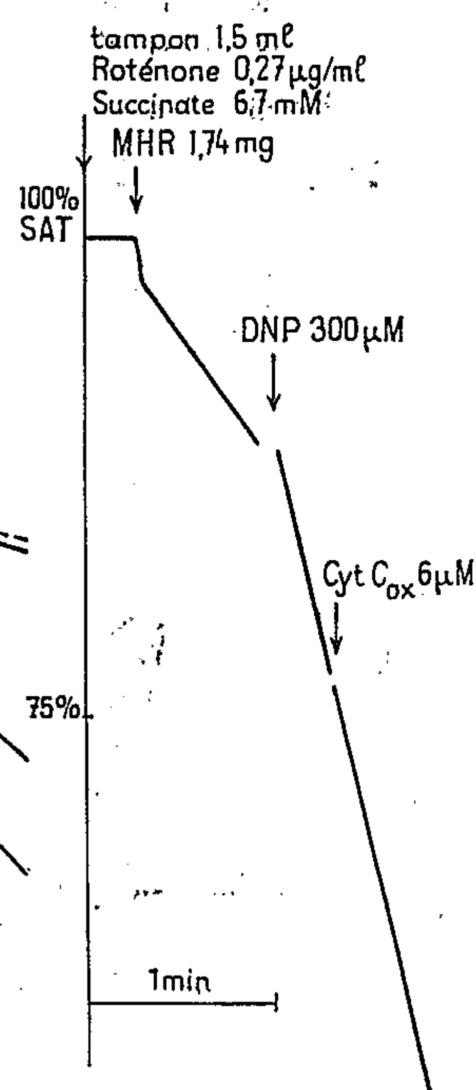


Fig. 3 B.

Fig. 3. — Effets du cytochrome *c* sur la respiration mitochondriale en présence de succinate et de TA_3 (A) ou de DNP (B).

Nous avons poursuivi des recherches systématiques sur la consommation d'oxygène des mitochondries en faisant varier les concentrations de TA_3 et DNP, afin de préciser le mode d'action des produits hormonaux thyroïdiens.

Les mitochondries hépatiques de Rat sont préparées par la méthode de Schneider et Hogeboom partiellement modifiée [(3), (4)] et conservées dans le saccharose 0,25 M. La respiration est mesurée par polarographie à l'aide d'une électrode à oxygène (oxygraph G. M. E.) recouverte d'une membrane de polyéthylène. Le milieu renferme : K_2HPO_4, 13.10^{-3} M; KH_2PO_4, 3.10^{-3} M; $MgCl_2$, 6.10^{-3} M; KCl, 58.10^{-3} M; NaCl, 26.10^{-3} M; FNa, 12.10^{-3} M. Le volume final est de 1,5 ml. Les essais ont toujours été pratiqués avec du succinate en excès comme substrat selon les mêmes modalités expérimentales que celles indiquées antérieurement (1), mais en présence de roténone à 0,27 μg/ml.

Les résultats obtenus sont les suivants :

1° Dans un milieu renfermant du succinate $6{,}7.10^{-3}$ M et de l'ADP $5{,}5.10^{-4}$ M comme accepteur de phosphate (état 3), DNP ne modifie pratiquement pas la consommation d'oxygène, à des concentrations allant jusqu'à $1{,}7.10^{-4}$ M; par contre, TA_3 inhibe toujours la respiration, à des concentrations inférieures ou égales à 9.10^{-5} M.

2° En présence de succinate $6{,}7.10^{-3}$ M, d'ADP $5{,}5.10^{-4}$ M et d'un antibiotique, oligomycine ou rutamycine, DNP stimule toujours fortement la respiration aux concentrations indiquées ci-dessus; l'effet de TA_3 est identique, bien que plus faible.

3° Dans l'état 4, lorsque le milieu contient du succinate $6{,}7.10^{-3}$ M, DNP stimule considérablement la respiration à des concentrations atteignant jusqu'à $7{,}5.10^{-5}$ M; TA_3 n'augmente celle-ci qu'à des concentrations inférieures ou égales à 35.10^{-6} M et l'inhibe, au contraire, à des concentrations plus élevées.

4° Dans l'état 4, lorsque le milieu contient du succinate $6{,}7.10^{-3}$ M et DNP à des concentrations variant de 7,5 à 300.10^{-6} M, l'addition de cytochrome *c* oxydé de $1{,}7.10^{-6}$ M à $6{,}7.10^{-6}$ M active la respiration à un degré analogue à celui obtenu en l'absence d'agent découplant. Par contre, on observe, en présence de TA_3 à des concentrations allant jusqu'à $4{,}0.10^{-5}$ M, une levée totale de l'inhibition; toutefois, pour une dose voisine de 8.10^{-5} M on ne peut plus accélérer la respiration par addition de cytochrome *c*.

5° Lorsque le milieu renferme du succinate $6{,}7.10^{-3}$ M sans accepteur de phosphate, l'addition de DNP, à une concentration allant jusqu'à 15.10^{-5} M, après celle de 43 mμ moles de TA_3 par milligramme de protéines mitochondriales, accélère la respiration. L'addition de DNP après celle d'une quantité plus importante de TA_3 (86 mμ moles/mg de protéines mitochondriales) ne provoque plus d'activation de la consommation

d'oxygène. Inversement, l'addition de TA_3 jusqu'à $2,0.10^{-4}M$ après l'addition de DNP provoque toujours une inhibition.

L'ensemble des résultats obtenus met à nouveau en évidence que, comme DNP, TA_3 intervient dans les réactions intéressant la synthèse de l'ATP. Or, on admet généralement que DNP agit sur le couplage des phosphorylations aux oxydations au niveau de la formation d'un complexe ternaire, lequel se détruit presque instantanément au fur et à mesure de son apparition [(5), (6)]. On peut supposer que TA_3 donnerait naissance à un dérivé du type de celui formé par DNP, et avec le même intermédiaire, mais que la décomposition de ce complexe serait plus lente, sinon très lente. L'accélération de la consommation d'oxygène par addition de cytochrome *c* serait alors une conséquence cinétique indirecte, due à l'excès de transporteur d'électron, de la baisse du taux de l'intermédiaire participant au transfert de l'énergie.

(*) Séance du 18 janvier 1965.

(1) J. Roche, R. Michel et A. Leblanc, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 921.
(2) B. Chance et G. R. Williams, *Adv. Enzymol.*, 17, 1956, p. 65.
(3) W. C. Schneider, *J. Biol. Chem.*, 176, 1948, p. 239.
(4) J. Roche, J. E. Rall, R. Michel, O. Michel et S. Varrone, *Biochim. Biophys. Acta*, 56, 1962, p. 188.
(5) B. Chance, G. R. Williams et G. Hollunger, *J. Biol. Chem.*, 238, 1963, p. 439.
(6) A. L. Lehninger, *The mitochondrion*, W. A. Benjamin Inc., New-York, 1964.

(*Laboratoire de Biochimie générale et comparée du Collège de France, 11, place Marcellin-Berthelot, Paris, 5e.*)

BIOCHIMIE APPLIQUÉE. — *Progrès apportés en Biologie à l'analyse des constituants métalliques par la spectrophotométrie de flamme par absorption atomique.* Note (*) de MM. **Maurice-Louis Girard** et **François Rousselet** présentée par M. Jean Lecomte.

Par ses qualités remarquables de sensibilité et de spécificité, la spectrophotométrie de flamme par absorption atomique se prête d'autant mieux aux exigences de la Biologie qu'elle permet, dans certaines conditions, de réduire les manipulations, préliminaires au dosage des métaux, à la simple dilution de l'échantillon.
Dans le cas, toutefois, d'oligoéléments dynamiques comme le zinc et le cuivre, il convient d'augmenter la sensibilité de l'appareillage grâce à diverses solutions qui sont envisagées ici.

Dans un rapport présenté au *Premier Séminaire sur l'absorption atomique* ([1]), nous avons montré, pour la première fois sans doute en France, l'intérêt pour l'analyse biologique d'une méthode susceptible de concilier les exigences de deux impératifs totalement divergents, mais pourtant rigoureusement liés : nécessité de pousser la sensibilité jusqu'à l'analyse de traces, sans avoir à subir la hantise de la destruction organique préliminaire.

Pour satisfaire à cette double condition, on comprendra mieux le sens de l'orientation à imposer à l'appareillage et à la technique, si l'on met brièvement en regard les possibilités de l'absorption atomique et les sujétions de la Biologie.

La spectrophotométrie de flamme par absorption atomique, application récente du phénomène de renversement des raies spectrales, représente une méthode d'analyse fine qu'on peut classer, grâce à ses qualités, entre la spectrophotométrie de flamme par émission et les spectrographies d'arc ou d'étincelle.

De la première, elle conserve la simplicité de mise en œuvre tout en atteignant, dans le cas de l'analyse de nombreux métaux, à la sensibilité et à la spécificité des secondes.

Le gain en sensibilité sur la spectrophotométrie de flamme par émission réside essentiellement dans le fait que, dans l'absorption atomique, c'est le nombre N_F d'atomes portés à l'état fondamental qui intervient, au lieu du nombre infiniment plus faible N_i des ions produits par l'excitation thermique à la température des flammes usuelles.

Dans le cas du zinc, par exemple, la valeur du rapport $N_i/(N_F + N_i)$, de l'ordre de $5{,}6.10^{-10}$ à 3000°K, explique l'impossibilité d'apprécier l'énergie d'émission de traces, fonction essentiellement de N_i, par les moyens usuels de détection, alors que l'absorption de la raie de résonance, fonction de la valeur infiniment plus grande de N_F, pourra être plus facilement évaluée.

Un autre avantage de la spectrophotométrie de flamme par absorption atomique sur la méthode par émission provient de la grande spécificité de la mesure, qualité dépendant de la pureté chromatique de la lumière absorbée. L'emploi d'une source à spectre de raies, telle qu'un arc, une lampe à vapeur métallique, ou plus généralement une lampe à cathode creuse, permet relativement aisément un isolement parfait de la raie de résonance et, par conséquent, l'élimination des interférences dues aux autres métaux, éventuellement présents dans l'échantillon à doser.

Depuis la mise au point, en 1955, par A. Walsh (2) du premier appareillage pratique, l'absorption atomique a suscité, particulièrement à l'étranger, de nombreuses recherches sur le dosage des métaux à l'état de traces ou d'impuretés. En France, la première publication, dans le domaine de l'analyse industrielle, remonte à G. Thilliez (3).

Devant l'étendue des possibilités offertes par cette nouvelle technique, les biochimistes ne pouvaient rester indifférents, d'autant plus qu'aux qualités déjà citées, sensibilité extrême dépassant souvent la limite de 1.10^{-6} et spécificité remarquable évitant, le plus souvent, l'isolement par voie chimique de l'élément à doser, s'ajoute la simplicité de mise en œuvre de l'échantillon. En effet, la minéralisation préliminaire, du moins dans certaines limites de surcharge en matière organique, s'opère automatiquement dans la flamme même du brûleur de l'appareil. C'est dire tout l'intérêt de la méthode en Biologie, où la richesse organique des milieux naturels, particulièrement en protéines, complique singulièrement la tâche de l'analyste. Aussi ne paraît-il pas prétentieux de penser que l'absorption atomique, une fois bien codifiée, représentera, pour les biologistes, une révolution comparable à celle qu'apportait la spectrophotométrie de flamme par émission pour le dosage des métaux alcalins.

En dehors de la simplicité de la mise en œuvre de la prise d'essai, l'analyse biologique requiert encore l'exécution rapide et en série des dosages, ainsi que l'éviction de réactifs nombreux, dont la pureté risquerait d'être insuffisamment rigoureuse pour le domaine des concentrations envisagées ici.

La seule manipulation virtuellement souhaitable réside dans la dilution, opération éventuellement nécessaire pour amener la concentration de l'élément à doser dans la zone de sensibilité optimale, ou pour répondre aux exigences techniques de la pulvérisation et de la combustion analytiques.

Cette condition se trouve respectée dans le cas du dosage des alcalino-terreux, calcium et magnésium, représentés dans les milieux biologiques par une concentration relativement élevée. C'est ainsi qu'en utilisant des techniques dérivées des travaux de D. J. David (4) et J. B. Willis (5), nous sommes à même de doser ces métaux, après une simple dilution

au 1/50 ou au 1/100, à des concentrations finales de l'ordre de 2.10^{-6} dans le cas du calcium et de $0{,}2.10^{-6}$ dans celui du magnésium.

Le problème du dosage d'oligoéléments dynamiques comme le cuivre ou le zinc se présente tout différemment puisque la concentration de ceux-ci, dans le sérum sanguin par exemple, ne dépassant pas la sensibilité habituelle de la méthode, interdit par suite toute nouvelle dilution expérimentale et oriente la plupart des auteurs [([6]), ([7])] vers l'extraction en phase organique d'un dérivé dithiocarbamique, manipulation relativement longue, délicate et jamais intégralement quantitative.

Seul, l'accroissement de sensibilité de l'appareillage peut permettre l'emploi de la dilution simple. Cet espoir est permis, grâce à l'apport, dans les recherches, des considérations théoriques et techniques suivantes :

1° On sait que l'absorption atomique suit, en première approximation, la loi de Beer-Lambert. On peut donc, toutes proportions gardées, augmenter l'absorption en allongeant la flamme, ou plus précisément la longueur de l'atmosphère où les atomes sont susceptibles d'absorber les radiations de résonance.

C'est la solution employée par K. Fuwa et B. L. Vallée ([8]), décrite tout récemment comme permettant d'accéder à des sensibilités remarquables ([9]). Ces auteurs utilisent des brûleurs particuliers, dans lesquels la flamme cylindrique, presque coaxiale à l'axe optique du système, est produite à l'intérieur d'un manchon en matière réfractaire de grande longueur (91 cm), destiné à maintenir à un degré suffisant la température de la flamme. Dans ces conditions, et malgré l'inconvénient de l'encombrement, l'analyse d'échantillons, peu chargés en matières organiques, s'opère aisément. Il n'en est pas de même dans le cas contraire. En effet, les dépôts inévitables formés sur les parois du manchon modifient les qualités optiques de celles-ci et par suite la stabilité des mesures.

2° Les difficultés envisagées nous ont incités à adopter une solution différente, restreignant la longueur de la flamme à celle d'une flamme linéaire air-acétylène de 10 cm.

En outre, nous nous sommes efforcés d'améliorer le rapport signal/bruit, pour rendre plus significatives les plus minimes variations de l'absorption spécifique.

Ce résultat a pu être obtenu :

a. en augmentant la stabilité de la source lumineuse par l'emploi d'une alimentation en courant continu particulièrement constante, et la fabrication de lampes à cathode creuse à brillance maximale pour un courant aussi faible que possible. On évite ainsi que l'augmentation de l'intensité du courant se traduise par un élargissement de la raie spectrale, dont seule la partie centrale, comme l'on sait, correspond à la raie de résonance;

b. en utilisant un système photosensible, couplé à un amplificateur de grande stabilité et muni d'un filtre dont la constante de temps soit

susceptible d'atténuer considérablement le bruit de fond du photomultiplicateur d'électrons. L'emploi d'un montage quantométrique permet encore, dans certains cas, d'améliorer sensiblement les performances;

c. en éliminant la composante lumineuse, due au pouvoir émissif faible mais non négligeable de la flamme, par une modulation rapide du faisceau avant la traversée de la flamme et grâce à l'utilisation d'un amplificateur de courant alternatif éventuellement accordé sur la fréquence de modulation;

d. en utilisant encore un montage à double faisceau qui, offrant l'avantage d'une détermination différentielle, compense, dans une très large mesure, les fluctuations accidentelles de la source lumineuse.

C'est en employant un appareillage commercial de ce type (Perkin-Elmer, modèle 303), muni en outre d'une lampe à cathode creuse en laiton de notre fabrication et d'un système d'enregistrement comportant un filtre de fréquence, un adapteur d'impédance à résistance d'entrée très élevée et un potentiomètre enregistreur (sensibilité : 10 mV pour la totalité de la déviation), que nous avons réussi à doser dans des produits biologiques (sang, urine, hormones, métalloenzymes, etc.) :

— le zinc à la concentration de $0{,}1 \cdot 10^{-6}$, avec une précision de l'ordre de 3 %;

— le cuivre à la même concentration, avec une précision voisine de 5 %.

Les sensibilités ainsi atteintes permettent d'envisager de fructueux développements, aussi bien dans le domaine de l'analyse pure que dans celui de la recherche biologique en général.

(*) Séance du 25 janvier 1965.

(1) *Premier Séminaire sur l'absorption atomique*, Faculté de Pharmacie, Paris, 21 et 22 octobre 1964.

(2) A. WALSH, *Spectrochim. Acta*, 7, 1955, p. 108.

(3) G. THILLIEZ, *Chim. Anal.*, 46, 1964, p. 3.

(4) D. J. DAVID, *Analyst.*, 85, 1960, p. 495.

(5) J. B. WILLIS, *Anal. Chem.*, 33, 1961, p. 556.

(6) E. BERMAN, *5th inter. Congress Clinical Chem.*, Détroit, 1963.

(7) R. HERRMANN et W. LANG, *Z. Klin. Chem.*, 1, 1963, p. 182.

(8) K. FUWA et B. L. VALLÉE, *Anal. Chem.*, 35, 1963, p. 942.

(9) K. FUWA, P. PULIDO, R. MC KAY et B. L. VALLÉE, *Anal. Chem.*, 36, 1964, p. 2407.

(*Chaire de Chimie appliquée à l'Expertise,*
Faculté de Pharmacie
et *Laboratoire Central de Biochimie,*
Hôpital Lariboisière, Paris.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Identification des glycoprotéines du sérum solubles dans l'acide phytique* 0,01 N *en milieu demi-isotonique de* pH 2,10. Note (*) de MM. **Raymond Havez**, **Jean Agneray**, Mme **Annette Hayem-Levy** et M. **Gérard Biserte** [1], présentée par M. René Fabre.

L'étude immunoélectrophorétique des protéines du sérum solubles dans l'acide phytique 0,01 N en milieu demi-isotonique de pH 2,10 permet d'observer neuf arcs de précipitation. Détermination de leur zone de relargage par le sulfate d'ammonium, de leurs caractères de solubilité dans l'acide trichloracétique à 5 % et dans une solution de « Rivanol » à 2 % de pH 7,0, enfin leur étude électrophorétique en gel d'amidon conduit à en identifier les éléments.

Une fraction des protéines du sérum est soluble dans l'acide phytique 0,01 N à pH 2,10. L'étude immunoélectrophorétique du filtrat phytique réalisée avec des immunsérums préparés chez le Lapin permet de caractériser un composant de mobilité supérieure à la sérumalbumine en électrophorèse en gélose de pH 8,2, trois α_1-glycoprotéines, deux α_2-glycoprotéines, une β_1-globuline et deux β_2-globulines.

Par électrophorèse en gel d'amidon en tampon Trisborate-EDTA de pH 8,9, on sépare deux préalbumines, une postalbumine, deux α_2-globulines, une post β-globuline et une zone diffuse de mobilité intermédiaire à celles de l'α_2-macroglobuline et de la sidérophiline.

L'électrophorèse sur papier en tampon pyridine-acide acétique de pH 3,9 démontre l'existence dans ces préparations des fractions M_1 et M_2 du sérum et d'un groupe de glycoprotéines et de protéines de point isoélectrique supérieur à 4,0.

L'identification de ces protéines solubles dans l'acide phytique ne peut être effectuée entièrement par les méthodes immunoélectrophorétiques. Nous avons donc préparé différentes fractions de protéines du sérum par relargage au sulfate d'ammonium (tableau I). Chacune de ces fractions est traitée par l'acide phytique 0,01 N en milieu demi-isotonique à pH 2,10. Sur les préparations ainsi obtenues nous étudions comparativement le comportement immunoélectrophorétique en gélose à pH 8,2 et en électrophorèse en gel d'amidon à pH 8,9 ainsi que les caractères de solubilité dans le « Rivanol » à 2 % à pH 7,0 et dans l'acide trichloracétique à 2,5 %. L'analyse de tous ces résultats permet de proposer une nomenclature qui est rassemblée dans le tableau I et qui se réfère aux définitions de ces glycoprotéines données par Schultze, Heide et Haupt [2].

Les comportements respectifs de toutes les fractions sont les suivants.

La préalbumine, qui peut être purifiée par électrophorèse préparative en veine liquide en tampon tris-hydroxyméthylaminométhane (0,08 M)-acide citrique (0,008 M) de pH 8,6 (appareil Elphor-VAP), se caractérise par sa richesse en tryptophanne et s'identifie à la préalbumine du sérum (Courtois et coll.) [3].

L'orosomucoïde, soluble dans le sulfate d'ammonium 2,6 M à pH 6,5, migre vers l'anode en électrophorèse sur papier à pH 3,9. Il est soluble dans l'acide trichloracétique à 2,5 % et dans le Rivanol à 2 % de pH 7,0.

TABLEAU I.

Préparations obtenues par relargage au sulfate d'ammonium (3,5 % de protéine) [molarité en $SO_4(NH_4)_2$].	Rivanol 2 %, ph 7,0.	Acide trichlor-acétique 2,5 %.	Composant identifié dans l'extrait phytique.
0 à 1,3 M, pH 6,5...........	—	+	γ_A-globuline
1,3 à 1,6 M, pH 6,5.........	—	+	γ_A-globuline
	—	—	β_2-glycoprotéine
	+	+	α_{2HS}-glycoprotéine
1,6 à 2 M, pH 6,5	—	+	γ_A-globuline
2 M à 2,5 M, pH 6,5.........	+	+	Préalbumine
	+	—	α_2-neuramino-glycoprotéine
2,6 M, pH 3,5...............	+	+	α_1-antitrypsine
	+	—	α_{1X}-glycoprotéine
	—	—	Séromucoïde β_1
2,6 M à 4,0 M (pH 6,5).......	—	—	Orosomucoïde

(+) précipitée ; (—) soluble.

L'α_1-glycoprotéine 3,5 S (ou α_1-antitrypsine) et *l'α_{1X}-glycoprotéine* sont solubles dans le sulfate d'ammonium 2,6 M pH 6,5; les deux α_1-glycoprotéines précipitent dans la solution de « Rivanol » mais se différencient par leur solubilité dans l'acide trichloracétique. En effet, l'α_{1X}-glycoprotéine est soluble dans ces conditions, tandis que l'α_1-antitrypsine précipite.

L'α_2-neuraminoglycoprotéine, soluble dans le sulfate d'ammonium 2 M, précipite à la concentration 2,6 M à pH 6,5. Cette glycoprotéine précipitée par le « Rivanol » est soluble dans l'acide trichloracétique à 2,5 %.

Le séromucoïde β_1 se trouvant dans la fraction comprise entre les concentrations 2 et 2,6 M en sulfate d'ammonium à pH 3,5 est soluble dans le « Rivanol » et dans l'acide trichloracétique. La préparation obtenue après traitement par l'acide phytique conserve son aptitude de combinaison avec le cytochrome *c*.

L'α_{2HS}-glycoprotéine précipite à la concentration 1,6 M en sulfate d'ammonium à pH 6,5. Elle est insoluble dans les solutions de « Rivanol » et d'acide trichloracétique. En électrophorèse en gel d'amidon, sa mobilité électrophorétique la rattache à l'une des α_2-globulines caractérisées dans le diagramme de l'extrait phytique total.

La β_2-glycoprotéine est obtenue dans la fraction précipitée entre 1,3 et 1,6 M en sulfate d'ammonium où elle accompagne la γ_A-globuline et l'α_{2HS}-glycoprotéine. Comme la γ_A-globuline, cette β_2-glycoprotéine est soluble dans la solution de « Rivanol » à pH 7,0, mais se différencie de la γ_A-globuline par sa solubilité dans l'acide perchlorique 0,6 N ou l'acide trichloracétique à 2,5 %.

Enfin le groupe des γ_A-*globulines* se trouve dans les trois fractions précipitées par le sulfate d'ammonium 1,3, 1,6 et 2 M à pH 6,5. Ces globulines solubles dans l'acide phytique et la solution de Rivanol sont précipitées par l'acide trichloracétique.

(*) Séance du 4 janvier 1965.

(1) Travail réalisé avec la collaboration technique de Mlle P. Vandewalle.

(2) H. E. Schultze, K. Heide et H. Haupt, *Clin. Chim. Acta*, 7, 1962, p. 854.

(3) J.-E. Courtois, J. Agneray, R. Havez, M. Dautrevaux et Y. Moschetto, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1010.

(Laboratoires de Biochimie
de la Faculté de Médecine et de Pharmacie,
Place de Verdun, Lille
et *Faculté de Pharmacie de Paris,*
4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e.)

VIROLOGIE. — *Modifications des échanges gazeux des cellules* KB *porteuses d'une infection latente* à Myxovirus parainfluenzæ I (*virus Sendaï*) *au moment de la production induite de virus infectieux*. Note (*) de MM. **Louis Colobert** et **Pierre Louisot**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Deux traitements par la trypsine effectués sur des cellules KB porteuses d'une infection latente à *Myxovirus parainfluenzæ I* (virus Sendaï) entraînent une production massive de virus infectieux pour l'embryon de Poulet. On observe corrélativement une augmentation de la consommation d'oxygène et une diminution de la quantité de gaz carbonique dégagé. Ces résultats peuvent s'interpréter par une augmentation globale du métabolisme cellulaire, accompagnée de l'utilisation directe d'une partie du gaz carbonique pour la synthèse d'acides ribonucléiques cellulaires et viraux.

L'inoculation des cellules de culture KB en couche monocellulaire par *Myxovirus parainfluenzæ I* (virus Sendaï) à raison de 0,01 DI_{50} par cellule (1) entraîne l'installation d'un état d'infection latente, sans effet cytopathogène, et les cellules sont indéfiniment repiquables en subcultures. Cependant, si ces cellules sont décollées de la paroi des flacons par action de la trypsine, une première fois au 5e jour, puis une seconde fois au 6e jour après l'inoculation du virus, on observe dans les 24 h qui suivent le second traitement, une production intracellulaire massive de virus infectieux pour l'embryon de Poulet, comme l'ont montré Demont et coll. [(2), (3)] et Colobert et coll. (4).

Les échanges gazeux des cellules KB porteuses d'une infection latente à virus Sendaï ont été mesurés avant et après les traitements par la trypsine à l'aide de la *méthode indirecte* de Warburg (5), en milieu de Krebs-Ringer glucosé tamponné en phosphate à pH 6,98 à 37°. Les résultats sont rapportés à une même quantité de matériel cellulaire déterminée par le dosage de l'acide désoxyribonucléique présent dans chaque cuve de Warburg selon la technique de Driskell-Zamenhof et Adelberg (6).

Les cellules KB, infectées ou non par le virus Sendaï libèrent une quantité de gaz carbonique toujours supérieure à la quantité d'oxygène qu'elles consomment. Les deux traitements par la trypsine pratiqués dans les conditions indiquées ci-dessus conduisent à une inversion de ce rapport. Dans le cas des cellules infectées, la consommation d'oxygène est augmentée de 45 %, alors que la quantité de gaz carbonique dégagé diminue de 50 % environ. Dans le cas des cellules normales, les résultats obtenus sont analogues : augmentation de 50 % de la consommation d'oxygène et diminution de 60 % du dégagement de gaz carbonique.

Le quotient respiratoire décroît en fonction du nombre de traitements par la trypsine et du temps qui s'écoule après ces traitements, aussi bien pour les cellules normales que pour les cellules infectées. Compris normalement entre 1,5 et 2,5 il se situe aux environs de 1, 16 h après le premier

traitement et atteint des valeurs comprises entre 0,5 et 0,7 au bout de 24 h après le second traitement.

Colobert et Louisot ([7]) ont montré qu'en phase stationnaire de croissance, c'est-à-dire à partir du 5e jour après l'ensemencement des cellules dans les flacons, l'acide ribonucléique (RNA) des cellules KB se trouvait sous la forme d'une classe unique de constante de sédimentation comprise entre 5 et 7 unités Svedberg. Or, sous l'influence du double traitement par la trypsine, on assiste chez les cellules KB normales comme chez les cellules KB porteuses de l'infection latente à un remaniement des RNA comprenant en particulier la synthèse d'une nouvelle quantité de RNA telle que la quantité finale est le triple de celle des cellules témoins. Au cours de ce processus, les échanges gazeux sont activés comme le montre l'augmentation importante de la consommation d'oxygène. Ceci conduit à penser que la diminution de la libération de gaz carbonique est due à l'utilisation de celui-ci pour des réactions de carboxylations, en particulier dans le cadre des synthèses très actives d'acides ribonucléiques. Il n'est d'ailleurs pas exclu que l'abaissement du quotient respiratoire ne soit pas, en partie tout au moins, imputable à la consommation à des fins énergétiques des lipides accumulés dans la cellule au cours de la phase stationnaire de croissance [Bensch et coll. ([8])].

(*) Séance du 11 janvier 1965.

([1]) Le titre infectieux est exprimé en dose minimum infectieuse 50 % pour l'embryon de Poulet.

([2]) G. Demont, A. Berkaloff et L. Colobert, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 421.
([3]) G. Demont, A. Berkaloff et L. Colobert, *Ann. Inst. Pasteur*, 104, 1963, p. 26.
([4]) L. Colobert et A. Berkaloff, *Ann. Inst. Pasteur*, 106, 1964, p. 581.
([5]) W. W. Umbreit, *Manometric Techniques*, Burgess, Minneapolis, 1959, p. 28.
([6]) P. J. Driskell-Zamenhof et E. A. Adelberg, *J. Mol. Biol.*, 6, 1963, p. 483.
([7]) L. Colobert et P. Louisot, *Biochim. Biophys. Acta* (sous presse).
([8]) K. G. Bensch, D. W. King et E. L. Socolow, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 9, 1961, p. 135.

(*Centre de Recherches du Service de Santé des Armées, Division de Microbiologie, Lyon.*)

GÉNÉTIQUE MICROBIENNE. — *Influence du génotype de la bactérie hôte sur la mutation du phage λ produite par le rayonnement ultraviolet.* Note (*) de M. **Raymond Devoret**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Des mutations apparaissent chez le phage λ lorsque celui-ci se multiplie dans une bactérie qui a été préalablement exposée aux rayons ultraviolets [1]. On montre, dans cette Note, que ces mutations ne se produisent pas lorsque la bactérie irradiée est génétiquement incapable d'assurer la « réactivation par l'hôte » [(2), (3)]. Comme celle-ci est notamment liée à la présence d'une enzyme [4] qui excise certaines radiolésions du DNA bactérien [(5), (6)], on formule l'hypothèse que la mutation est le résultat de l'incorporation dans le DNA du phage en voie de multiplication de produits de dégradation provenant du DNA irradié de la bactérie hôte.

Les bactéries de l'espèce *Escherichia coli* possèdent une activité enzymatique capable de réparer, en l'absence de lumière visible, certaines lésions du DNA bactérien aussi bien que phagique produites par l'irradiation ultraviolette (2 537 Å) [(3), (4)]. Des souches déficientes ont été isolées qui diffèrent de la souche parentale par les caractères suivants acquis *simultanément* : *a*. la viabilité des cellules est beaucoup plus radiosensible [(7), (8), (9)]; *b*. les bactéries ont partiellement perdu leur capacité de reproduire les phages infectants irradiés, montrant ainsi qu'elles ne possèdent plus la fonction de « réactivation par l'hôte » [(10), (11), (12)]; cette fonction peut d'ailleurs être restaurée *in vitro* par la mise en contact de sphéroplastes de ces cellules infectées avec une préparation enzymatique purifiée [13]; *c*. l'excision des dimères de thymine radioformés dans le DNA des cellules irradiées, processus qui semble être une des fonctions enzymatiques essentielles assurant la restauration ne se produit plus chez les souches déficientes [(5), (6)].

Par ailleurs, Jacob a démontré que chez *E. coli* K 12 l'irradiation des bactéries sensibles seules, suivie de l'infection par du phage λ intact, augmente considérablement la probabilité de mutation de ce phage au cours de son développement [1]. L'effet mutagène a pu être analysé avec une précision suffisante grâce à l'emploi d'un mutant λ_{11} [14] capable d'acquérir le caractère virulent de λ_v dont la caractérisation est particulièrement aisée.

Dans cette Note, nous rapportons des données qui montrent que la mutation du phage λ dépend étroitement du processus de réparation enzymatique survenant chez la bactérie hôte irradiée.

On a utilisé la souche MBL 49 Thr^- Leu^- B_1^- Ura^- Thy^- et son dérivé MBL 90 dar_1^- obtenu par action de la nitrosoguanidine, lequel diffère de la souche parentale par les caractères décrits plus haut [15]. Pour chacune des souches MBL 90 et MBL 49, on a comparé au cours de la même expérience, en fonction de la dose de rayonnement ultraviolet, la survie des bactéries irradiées (courbe A), leur capacité de permettre le développement du phage λ_{11} (courbe B) et le nombre de mutants λ_v apparus (courbe C) (*fig.* 1, 2 et 3).

Les données des figures 1 et 3 mettent en évidence la grande radiosensibilité relative de la viabilité des bactéries MBL 90. En revanche, la capacité des bactéries de cette même souche à reproduire le phage λ_{11} n'est que peu affectée par le rayonnement. Enfin, on peut constater l'absence de mutation vers la virulence du phage λ_{11} lors de sa multiplication. Si l'on rapporte pour MBL 90 et MBL 49 le nombre de centres infectieux donnant naissance à des phages virulents au nombre de centres infectieux formés par le phage parental, la fréquence des mutations ainsi exprimée est représentée en fonction de la survie bactérienne par les courbes de la figure 4.

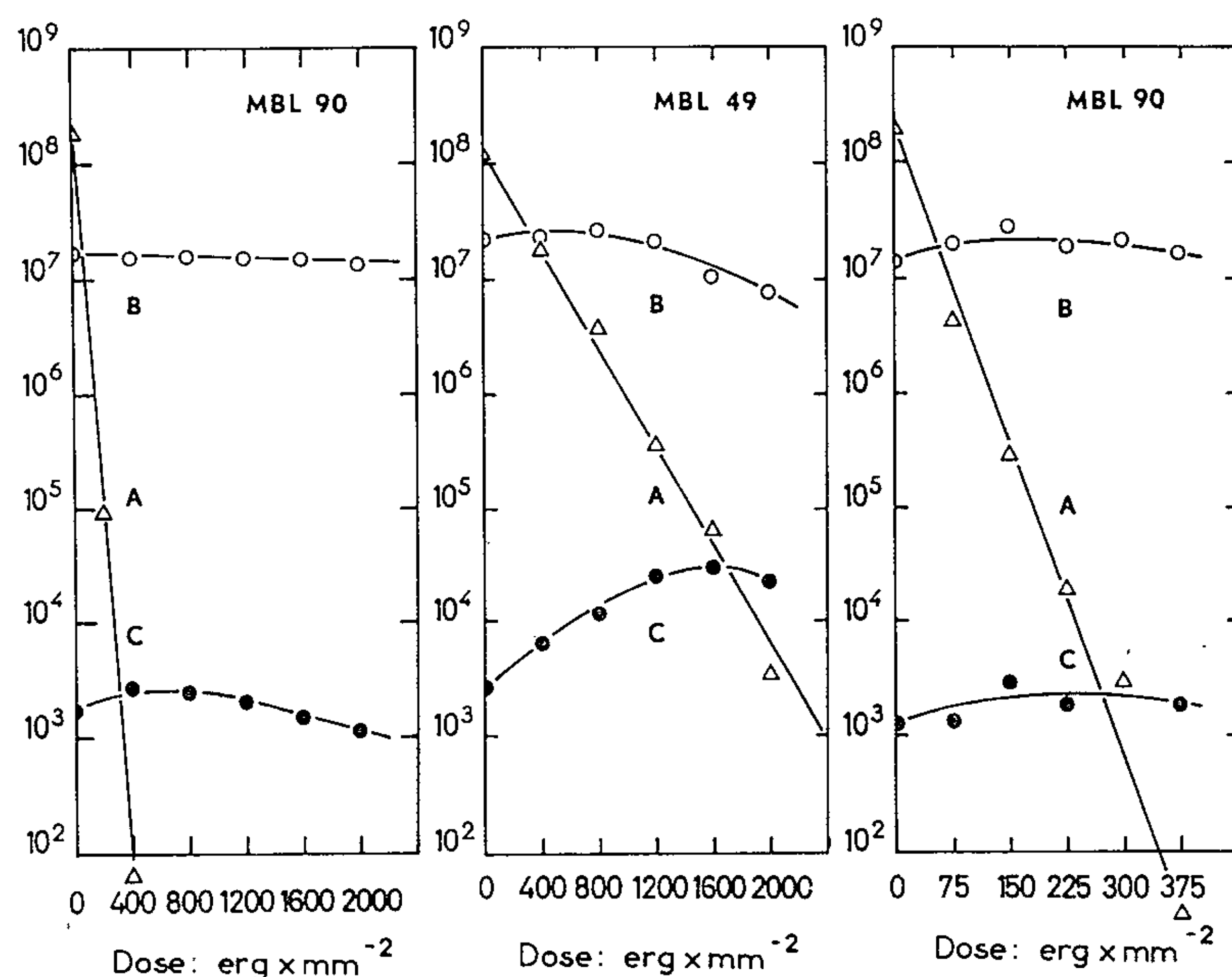


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 1, 2 et 3. — Des cultures de bactéries MBL 90 (*fig.* 1 et 3) et MBL 49 (*fig.* 2) en fin de croissance exponentielle, à une concentration égale à 8.10^8 bactéries/ml environ, sont centrifugées et le culot remis en suspension en solution de $MgSO_4$, $7H_2O$ M/100 à une concentration égale à $1,5.10^8$ bactéries/ml environ. Ces suspensions sont alors irradiées par les ultraviolets. Des échantillons sont prélevés pour mesurer la survie des bactéries (Δ), d'autres sont mis en contact pendant 10 mn à 37° avec une suspension du phage λ_{11} (multiplicité phage/bactérie : 0,1-0,2). Du sérum anti-λ est ajouté aux échantillons durant 10 mn pour inactiver les particules de phage non adsorbées. Les échantillons sont ensuite dilués puis étalés en présence de souche indicatrice K 12 S pour titrer λ_{11} (○) et lysogène K 12 S $(\lambda)^{-}$ pour mesurer λ_v (●).

Les courbes obtenues démontrent que la mutation vers la virulence n'apparaît pas lorsque le phage λ_{11} se reproduit dans une souche bactérienne incapable de restaurer les lésions de son propre DNA. Le rôle essentiel joué par le processus de restauration du DNA est confirmé par le fait que l'activité enzymatique de réparation dont la bactérie MBL 90 est dépourvue ne s'opère que sur un substrat spécifique, lequel doit être

un DNA à double et non à simple hélice [16]. Il est donc fort improbable qu'un composé cytoplasmique directement irradié serve ainsi de substrat enzymatique et, par conséquent, puisse être responsable de la mutation du phage en voie de multiplication.

On peut interpréter l'effet mutagène des ultraviolets sur le phage en faisant l'hypothèse que chez les bactéries de type sauvage une série de réactions biochimiques interviennent au sein de la cellule hôte : *les composés radioformés apparus dans le DNA bactérien à la suite de l'irradiation, puis excisés par la réparation enzymatique donneraient naissance à des analogues de bases nucléiques qui seraient incorporées dans le DNA phagique en voie de multiplication.*

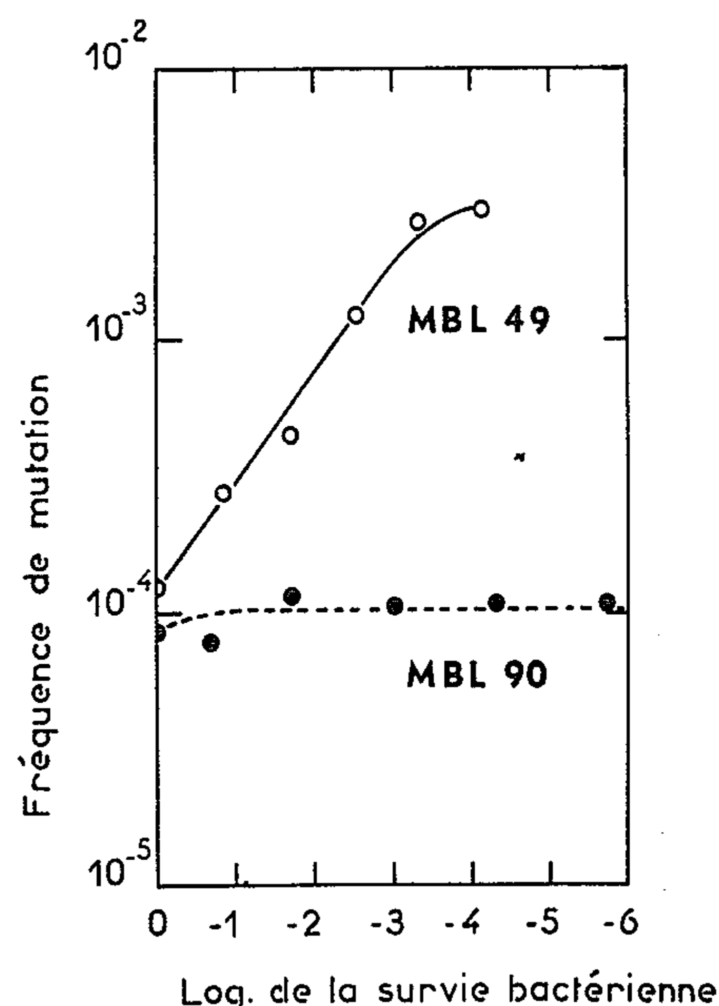


Fig. 4.

Fig. 4. — A partir des données des figures 2 et 3, on a représenté la fréquence de mutation en rapportant le nombre de centres infectieux contenant du phage λ_v à celui des centres infectieux formés par λ_{11} sur MBL 49 (O) et sur MBL 90 (●).

En conclusion : les résultats obtenus par différents auteurs [(1), (17), (18)] et confirmés par les expériences rapportées ci-dessus ont mis en évidence le rôle de la bactérie hôte dans l'apparition des mutations chez le phage. L'irradiation du phage seul n'est pas une condition suffisante pour faire muter celui-ci. La lésion radiochimique primaire n'est donc pas la cause immédiate de la mutation. L'effet mutagène des ultraviolets sur le phage est l'ultime aboutissement d'une action indirecte qui fait intervenir l'activité enzymatique de réparation (et donc d'excision) gouvernée par le génotype bactérien [(19), (20)].

(*) Séance du 25 janvier 1965.
(1) F. JACOB, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 732.
(2) A. GAREN et N. ZINDER, *Virology*, 1, 1955, p. 347.
(3) W. SAUERBIER, *Z. Vererbungslehre*, 93, 1962, p. 220.
(4) A. RÖRSCH, C. V. D. KAMP et J. ADEMA, *Biochim. Biophys. Acta*, 80, 1964, p. 346.
(5) R. P. BOYCE et P. HOWARD-FLANDERS, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 51, 1964, p. 193.
(6) R. B. SETLOW et W. L. CARRIER, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 51, 1964, p. 226.
(7) R. F. HILL et E. SIMSON, *J. Gen. Microbiol.*, 24, 1961, p. 1.
(8) A. RÖRSCH, A. EDELMAN, C. V. D. KAMP et J. A. COHEN, *Biochim. Biophys. Acta*, 61, 1962, p. 278.
(9) W. HARM, *Z. Vererbungslehre*, 94, 1963, p. 67.
(10) S. A. ELLISON, R. R. FEINER et R. F. HILL, *Virology*, 11, 1961, p. 294.
(11) P. HOWARD-FLANDERS, R. P. BOYCE, E. SIMSON et L. THERIOT, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 48, 1962, p. 2109.
(12) A. RÖRSCH, A. EDELMAN et J. A. COHEN, *Biochim. Biophys. Acta*, 68, 1963, p. 263.
(13) A. RÖRSCH (Communication personnelle).
(14) F. JACOB et E. WOLLMAN, *Ann. Inst. Pasteur*, 87, 1954, p. 653.
(15) P. VAN DE PUTTE, J. VAN DILLEWIJN et A. RÖRSCH, *Mutation Research* (sous presse).
(16) H. S. JANSZ, P. H. POUWELS et C. VAN ROTTERDAM, *Biochim. Biophys. Acta*, 76, 1963, p. 655.
(17) R. LATARJET, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1354.
(18) J. WEIGLE, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 39, 1953, p. 628.
(19) Avec la collaboration technique de Mme I. Rochas.
(20) Les souches MBL 49 et MBL 90 nous ont été données par le Docteur A. Rörsch et le phage λ_{11} par le Docteur E. Wollman.

(Centre des Faibles Radioactivités, C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

CHIMIE BACTÉRIENNE. — *Composition chimique des parois de* Brucella. *Glycosaminopeptide de* Brucella abortus *et* Brucella melitensis. Note (*) de Mme **Charlotte Lacave** et M. **Jacques Roux**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Après mise au point d'une méthode de purification, nous avons pu mettre en évidence dans les *Brucella* un composé glycosaminopeptidique comportant les principales entités chimiques décrites dans les bactéries à gram négatif, avec en plus, la présence probable de glycine et d'acide aspartique, peut-être de glucose.

La composition des parois de bactéries à gram positif est maintenant bien connue : 15 à 85 % de ces parois sont constitués par l'association en molécule géante (« muréine ») d'un constituant élémentaire appelé glycosaminopeptide (ou mucopeptide, ou muropeptide) ([1]). Celle des parois de bactéries à gram négatif, beaucoup plus complexe, est généralement encore assez mal connue. Le glycosaminopeptide ne représente qu'environ 1 % du poids sec de la paroi, dans les cas les plus favorables (*E. coli*) ([2]).

Très peu de données existent actuellement sur la composition chimique des parois de *Brucella*, bactéries pathogènes à gram négatif. Des travaux récents ([3]) ayant mis en évidence l'importance de ces parois dans certaines activités biologiques, nous avons entrepris d'étudier leur composition. Notre travail a porté sur deux souches de *Brucella abortus* (B-19 et 45/20) ([4]) et une souche de *Brucella melitensis* ([5]).

Des essais préliminaires nous ayant permis d'identifier les constituants caractéristiques du mucopeptide (acide diaminopimélique, glucosamine, acide muramique), nous avons d'abord cherché à isoler cette fraction. Nous avons dû mettre au point une méthode adaptée à notre matériel et définir certains critères permettant de suivre l'enrichissement de nos préparations en glycosaminopeptide. Pour cela, nous avons utilisé : (*a*) le dosage des sucres aminés, et plus particulièrement de la glucosamine et de l'acide muramique, et (*b*) le dosage des acides aminés pour suivre la disparition des acides aminés des protéines banales (leucine par exemple).

Dosage des sucres aminés. — La chromatographie sur papier d'hydrolysats de parois montrant l'existence de plusieurs sucres aminés, il était nécessaire de les séparer pour effectuer leur dosage par la réaction de Elson-Morgan.

L'hydrolyse du matériel brut, sans purification préalable, libère cinq substances donnant des réactions positives avec le réactif de Elson-Morgan chez *Brucella melitensis* et quatre chez *Brucella abortus* (B-19 et 45/20).

La comparaison des volumes de rétention avec ceux de témoins authentiques [6], en chromatographie sur colonne de résine selon Gardell [7] (Dowex 50-X 8; 200-400 mesh) a permis d'identifier : glucosamine, galactosamine et acide muramique. Cette identification a été confirmée par leur dégradation en pentoses par la ninhydrine [8].

Seuls la glucosamine et l'acide muramique étant des constituants du glycosaminopeptide, pour les examens de routine, nous avons séparé ces deux substances sur charbon (élution de la glucosamine par l'eau, et de l'acide muramique par l'éthanol à 5 %) [9]. Les conditions d'hydrolyse des muropeptides étant très variables selon la nature du matériel utilisé, nous avons étudié l'influence de la concentration en acide chlorhydrique et de la durée d'hydrolyse sur le résultat des dosages d'hexosamines dans les parois de *Brucella*. Nous avons observé que les résultats les plus élevés sont obtenus en utilisant des conditions plus énergiques que celles généralement mentionnées dans la littérature. Les conditions optimales de libération ne sont pas identiques pour la glucosamine, et l'acide muramique qui disparaît complètement avec de trop fortes concentrations en acide. Étant donné les faibles quantités de matériel disponibles, nous avons adopté l'emploi d'une seule hydrolyse, réalisée dans les conditions de libération maximale d'acide muramique (HCl 4 N, 6 h à 105° en tube scellé).

Dosage des acides aminés. — Les acides aminés sont libérés par hydrolyse du matériel par HCl 6 N à 105° en tube scellé. Nous avons comparé les taux d'acide libérés après 6 et 18 h d'hydrolyse, en les dosant avec un « autoanalyseur Technicon ». On constate que tous les acides aminés sont libérés dans les proportions de 70 à 80 % après 6 h, sauf dans les cas de l'acide glutamique (100 %), l'acide diaminopimélique (4 % seulement), la lysine et l'histidine (50 et 45 % respectivement) [10]. En pratique, les acides aminés ont été dosés sur des hydrolysats de 18 h.

Purification du glycosaminopeptide. — Le matériel de départ a consisté, soit en parois, soit en bactéries entières. Dans chaque cas, il a d'abord été délipidé par extraction, à la température ambiante, par des mélanges alcool-éther (1 : 1) et par du chloroforme. Le glycosaminopeptide a été purifié en traitant le résidu délipidé par une solution de dodécyl-sulfate de sodium à 4 % dans le cas des bactéries entières, puis dans tous les cas par de la pepsine à pH 2, l'acide formique 90 % pendant 30 mn, et finalement la papaïne à pH 7. Le résidu insoluble, constitué essentiellement par le glycosaminopeptide, représente environ 0,1 % de la paroi des *Brucella*.

Composition du glycosaminopeptide. — Il faut tout d'abord remarquer que seuls la glucosamine et l'acide muramique appartiennent au glycosaminopeptide : les autres substances donnant une réaction de Elson-Morgan positive disparaissent rapidement au cours de la purification.

Le tableau ci-dessous indique la composition molaire (calculée par rapport à l'acide glutamique) des préparations obtenues à partir des trois souches que nous avons étudiées.

Constituants.	*Br. melitensis.*	*Br. abortus* 45/20.	*Br. abortus* B-19.	Bactéries à gram négatif d'après ([12]).
Acide aspartique	0,9	0,5	0,4	–
Sérine	0,2	0,2	0,5	0,04
Acide glutamique	1,00	1,00	1,00	1,00
Glycine	0,5	0,8	1,5	–
Alanine	0,7	1,5	1,5	1,55
Acide diaminopimélique	0,2-0,3	0,75	0,5	0,75
Lysine	0,4-0,6	0,3	0,5	0,13
Glucosamine	1,60	1,65	1,65	0,48
Acide muramique	1,6	1,1	1,5	0,53

Malgré l'utilisation de la même technique de purification, les teneurs en acides aminés des préparations obtenues à partir de *Brucella abortus* sont différentes de celles des préparations provenant de *Brucella melitensis*.

Les préparations les plus purifiées renferment un mélange de lysine et d'acide diaminopimélique (sous forme *meso*); ce cas est rare, mais non exceptionnel ([11]). Il faut remarquer que les proportions DAP/Lys varient selon les souches de 2/1 chez *Br. abortus* 45/20 à 1/2 chez *Br. melitensis*. Des quantités relativement importantes d'acide aspartique et de glycine sont encore présentes. Les acides et les sucres aminés ne constituant qu'environ 70 % des préparations obtenues [comme dans le cas de celles décrites par Mandelstam ([12])], nous avons recherché la présence de sucres non aminés : nous avons mis en évidence du D-glucose (par chromatographie sur papier et par réaction avec la glucose-oxydase). Du glycogène ayant été signalé dans certaines préparations d'*E. coli* ([13]) il reste à prouver que ce glucose appartient au muropeptide.

Le glycosaminopeptide ne constitue qu'une faible proportion de la paroi des *Brucella* (0,1 %); il contient les acides et sucres aminés habituels mais se complique du fait de la présence de glycine, d'acide aspartique et de glucose, qui ne sont peut-être que des « accessoires » (phénomènes d'adsorption) ([14]).

(*) Séance du 25 janvier 1965.

(1) M. R. J. SALTON, *The bacterial celle wall*, Elsevier, 1964, p. 100.

(2) H. PELZER, *Biochim. Biophys. Acta*, 63, 1962, p. 229.

(3) J. ROUX, *Revue Immunol.*, 25, 1961, p. 32; J. W. FOSTER et E. J. RIBI, *J. Bacteriol.*, 84, 1962, p. 258; J. MARKENSON, D. SULITZEANU et A. L. OLITZKI, *Brit. J. Exptl. Pathol.*, 43, 1962, p. 67.

(4) Les préparations de parois et les bactéries entières nous ont été fournies par le Professeur Pilet, École Vétérinaire, Alfort.

(5) Souche M 15 (forme smooth, obtenue en cultures sur gélose-albimi).

(6) Échantillon d'acide muramique fourni par M. Gigg.

(7) S. GARDELL, *Acta Chem. Scand.*, 7, 1953, p. 207.
(8) P. Y. STOFFYN et R. W. JEANLOZ, *Arch. Biochem. Biophys.*, 52, 1954, p. 373.
(9) H. R. PERKINS et H. J. ROGERS, *Biochem. J.*, 72, 1959, p. 647.
(10) Ces nombres sont exprimés en pour-cent de la valeur obtenue après 18 h d'hydrolyse.
(11) E. WORK et M. LECADET, *Biochem. J.*, 76, 1960, 39 P.
(12) J. MANDELSTAM, *Biochem. J.*, 84, 1962, p. 294.
(13) W. LEUTGEB et W. WEIDEL, *Z. Naturforsch.*, 18, 1963, p. 1060.
(14) E. M. BRITT et P. GERHARDT, *J. Bacteriol.*, 76, 1958, p. 288.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Institut de Physiologie,*
84, *Grande Rue Saint-Michel, Toulouse*
et *Laboratoire de Microbiologie et Virologie, Institut de Biologie,*
boulevard Henri-IV, Montpellier.)

ERRATUMS.

—

(*Comptes rendus* du 29 juin 1964.)

Note présentée le 22 juin 1964, de MM. *Roger Guillemin*, *Edvart Sakiz* et *Darrell N. Ward*, Purification du facteur hypothalamique (TRF) stimulant la sécrétion de l'hormone hypophysaire thyréotrope (TSH) par la méthode de distribution à contre-courant :

Page 6567, dans Matériel et Méthodes, 8e ligne, *au lieu de* *n*-butanol, pyridine, acide acétique 60-30-40, *lire* *n*-butanol, pyridine, acide acétique 5 : 3 : 11.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 8 FÉVRIER 1965.

PRÉSIDENCE DE M. JACQUES TRÉFOUËL

CORRESPONDANCE.

L'académie est informée de la **Conférence internationale des arts chimiques** 1965, des **Journées techniques de Paris** et de l'ouverture du 7e **Salon de la Chimie**, qui auront lieu du 21 avril au 2 mai.

A la demande de l'auteur, le pli cacheté accepté en la séance du 8 octobre 1956 et enregistré sous le nº 13.600, est ouvert par M. le Président. Le document qui en est retiré sera soumis à l'examen de la Section des Académiciens libres.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont présentés :

— par M. **Roger Heim** un Ouvrage intitulé *Les Psalliotes* (Atlas mycologiques, I), par M. Henri Essette;

— par M. **Étienne Wolff**, *Les cultures organotypiques* publiés sous la direction de M. J. André Thomas;

Sont offerts en hommage :

— par M. **Arthur Holmes**, *Principles of Physical Geology*;

— par M. **Maurice Pardé**, *Fleuves et Rivières*, *Sur la puissance des crues en diverses parties du monde* (Geographica), *Sur les inondations en Aquitaine, spécialement dans le bassin de la Garonne à propos de la grande crue de février 1952*, *Les inondations de mars 1930 dans le Sud et le Sud-Ouest de la France*, *Le régime de la Garonne*, et une collection de tirages à part.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Revue de Mycologie : *Le noyau dans le cycle évolutif de* Plasmodiophora Brassicæ *Woron* (15 novembre 1955); *Remarques sur le développement, les divisions nucléaires et le cycle évolutif du* Synchytrium endobioticum (*Schilb.*) *Perc.* (31 décembre 1956); *Observations sur la reproduction sexuelle des Péronosporacées, notamment du* Basidiophora entospora *Roze et Cornu* (31 décembre 1958); *Évolution du Spongospora, parasite des racines du Cresson* (15 juin 1960); *Observations sur l'évolution de l'*Urophlyctis Alfalfæ (*Lagh.*) (15 mars 1961); *Observations sur l'évolution nucléaire des Ustilaginées* (31 décembre 1962); *Le noyau chez les Urédinées* (1er octobre 1964), par Mme PANCA HEIM.

2° *Nouveaux acides carboxyliques substitués à activité anti-inflammatoire*, par ÉTIENNE SZARVASI et LOUIS FONTAINE, avec la collaboration de CLAUDE LETOURNEUR. (Complément d'une Note parue dans les *Comptes rendus*) (1).

3° Commissariat à l'Énergie atomique. Rapports C. E. A. : n° R 2497 : *Contribution à l'étude de la génération de la détonation provoquée par impact sur un explosif*, par HENRI BERNIER (Thèse, Paris); n° R 2585 : *Contribution à l'étude des propriétés biologiques des composés marqués au radiochrome* ^{51}Cr, par JACQUES INGRAND (Thèse, Paris); n° R 2624 : *Contribution à l'étude des niveaux excités du* ^{7}Be *obtenus par la réaction* ^{6}Li (p, α), par HENRI BEAUMEVIEILLE (Thèse, Grenoble).

4° *Le convertisseur thermoélectronique* (*ou convertisseur à plasma*), par N. D. MORGULIS (Moscou, 1961).

5° *Entomophaga* (Colloque international sur la pathologie des insectes et la lutte microbiologiques), Paris, 16-24 octobre 1962.

6° Académie des sciences d'Estonie. Ajaloo Instituut : *Peipsimaa Etnilisest Ajaloost*, par A. MOORA.

DÉSIGNATIONS.

M. **PIERRE HAYMANN** est désigné pour représenter l'Académie à l'**INTERNATIONAL CONFERENCE ON ELECTRON DIFFRACTION AND CHRYSTAL DEFECTS** qui aura lieu à Melbourne (Australie) en août 1965, en remplacement de M. **JEAN-JACQUES TRILLAT** empêché.

A 16 h 15 l'Académie se forme en Comité secret.

(1) t. 259, 1964, p. 166-168, séance du 6 juillet 1964.

COMITÉ SECRET.

La Section de Zoologie, par l'organe de M. **Pierre-Paul Grassé** présente la liste suivante de candidats à la place vacante par la mort de M. *Louis Fage* :

En première ligne.......... Mlle **Germaine Cousin**

En deuxième ligne ex æquo *et par ordre alphabétique*.. MM. **Marcel Avel**
René Couteaux
Robert-Ph. Dollfus
Louis Gallien
Georges Teissier

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu en la prochaine séance.

La séance est levée à 17 h 20 m.

L. B.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ALGÈBRE. — *a-systèmes* S-*dedekindiens*.

Note (*) de M. **Alfred Fouques**, présentée par M. Jean Leray.

Dans une Note antérieure [1], nous avons défini la notion de a-système sur un demi-groupe non nécessairement commutatif. Nous allons définir la notion de a-système S-dedekindien. A cette fin nous introduirons les notions de a-idéaux S-fractionnaires et de a-idéaux S-réguliers dans un demi-groupe de fractions à droite de D pour un complexe S. Ce complexe S ne sera pas nécessairement le plus général pour lequel on puisse définir un demi-groupe de fractions à droite.

Nous désignerons par D un demi-groupe multiplicatif avec zéro, par D_S le demi-groupe des fractions à droite de D pour un complexe S de D tel que :

a. S est un sous-demi-groupe de D;

b. $\forall s \in S$, s est simplifiable à gauche et à droite;

c. $\forall s \in S$, $Ds = sD$;

d. $s \in S$ et $d \notin S$ impliquent $ds \notin S$ et $sd \notin S$.

S est alors réversible à gauche et à droite. Signalons que l'ensemble des $s \in D$ qui satisfait aux conditions *b* et *c*, s'il n'est pas vide, satisfait aux conditions *a* et *d*.

Nous désignerons par Φ un a-système à gauche (éventuellement à droite, bilatère), défini sur D tel que :

$$\forall X \in \mathfrak{P}'(D), \quad \forall s \in S, \quad \overline{X}s = \overline{Xs} \qquad \text{et} \qquad \overline{s\overline{X}} = s\overline{X}.$$

[Cette dernière condition est vérifiée par les exemples cités en [1], § 4.]

1. *a-idéaux* S-*fractionnaires*. — Un complexe X de D_S est dit S-*fractionnaire* s'il existe un $s \in S$ tel que $Xs \subseteq D$. Un complexe de D est dit *entier*. Un complexe X de D_S est S-fractionnaire si et seulement s'il existe $t \in S$ tel que $tX \subseteq D$. La réunion, l'intersection, le produit de deux complexes S-fractionnaires sont des complexes S-fractionnaires.

X étant un complexe S-fractionnaire de D_S, l'égalité $X = X's^{-1} = X''t^{-1}$, où $X' \subseteq D$, $X'' \subseteq D$, $s \in S$, $t \in S$, entraîne $\overline{X}'s^{-1} = \overline{X}''t^{-1}$. Le complexe $\hat{X} = \overline{X}'s^{-1}$ est dit le *a-idéal* S-*fractionnaire* engendré par X. Si X est un complexe entier, $\hat{X} = \overline{X}$, et $\overline{X}$ est appelé un *a-idéal entier*.

Les a-idéaux S-fractionnaires possèdent les propriétés suivantes :

a. $\forall s \in S$, $s\hat{X} = \widehat{sX}$ et $\hat{X}s = \widehat{Xs}$;

b. l'application, définie dans l'ensemble des complexes S-fractionnaires, qui à X associe $\hat{X}$, est une opération de fermeture;

c. $D\hat{X}\subseteq\hat{X}$ (resp. $\hat{X}D\subseteq\hat{X}$, $\hat{X}D\cup D\hat{X}\subseteq\hat{X}$) si Φ est un *a*-système à gauche (resp. à droite, bilatère);

d. $\hat{X}\hat{Y}\subseteq\widehat{XDY\cup XY}$.

La *somme* (resp. le *produit*) de deux *a*-idéaux S-fractionnaires, $\hat{X}$ et $\hat{Y}$, sera le *a*-idéal S-fractionnaire $\widehat{\hat{X}\cup\hat{Y}}$ $\left(\text{resp. } \widehat{\hat{X}\hat{Y}}\right)$ et sera noté $\hat{X}+\hat{Y}$ (resp. $\hat{X}\circ\hat{Y}$). Si $\hat{X}$ et $\hat{Y}$ sont entiers leur somme (resp. leur produit) coïncide avec leur somme ou union (resp. produit) dans Φ. La multiplication des *a*-idéaux S-fractionnaires est associative et distributive par rapport à l'addition. L'ensemble des *a*-idéaux S-fractionnaires ordonné par inclusion est un demi-groupe réticulé.

2. *a-idéaux* S-*réguliers*. — La relation $ts^{-1}=vu^{-1}$, où $s, t, u\in S$ entraînant $v\in S$, un élément de D_S de la forme ts^{-1}, où $s, t\in S$, est appelé un *élément* S-*régulier de* D_S. Le produit de deux éléments S-réguliers de D_S est un élément S-régulier de D_S.

Un *a*-idéal S-fractionnaire est dit S-*régulier* s'il contient un élément S-régulier. Un *a*-idéal S-fractionnaire est S-régulier si et seulement s'il contient un élément de S, ou encore si et seulement s'il contient un élément inversible dans D_S. La somme, l'intersection, le produit de deux *a*-idéaux S-réguliers sont des *a*-idéaux S-réguliers. L'ensemble $r(\Phi_s)$ des *a*-idéaux S-réguliers est un demi-groupe réticulé, résidué à droite (si Φ est un *a*-système à gauche). Si $\overline{X}$ et $\overline{Y}$ sont entiers et S-réguliers on peut définir un résiduel à droite $\overline{X}.\cdot\overline{Y}$ en considérant $\overline{X}$ et $\overline{Y}$ comme appartenant à Φ. Ce résiduel est S-régulier et contenu dans le résiduel à droite, noté $\overline{X}.:\cdot\overline{Y}$, au sens de la résiduation dans $r(\Phi_s)$.

3. *a-systèmes* S-*dedekindiens*. — Dans ce paragraphe nous supposerons en outre que D contient un élément unité et que Φ est un *a*-système bilatère.

Φ est dit un *a-système* S-*dedekindien* si l'ensemble $r(\Phi)$ des *a*-idéaux entiers S-réguliers est un demi-groupe de Dedekind.

THÉORÈME 1. — Φ *est* S-*dedekindien si et seulement si :*

a. $\overline{A}, \overline{B}\in r(\Phi)$, $\overline{A}\subseteq\overline{B}\subset D\Rightarrow\exists\overline{C}\in r(\Phi)$ *tel que* $\overline{A}\subset\overline{C}$ *et* $\overline{A}=\overline{B}\circ\overline{C}$;

b. $r(\Phi)$ *vérifie la condition de chaîne ascendante.*

C'est un cas particulier du théorème suivant : un demi-groupe entier, réticulé, résidué à droite, dont le plus grand élément est noté U est un demi-groupe de Dedekind si et seulement si :

a. $A\leqq B<U\Rightarrow\exists C$ tel que $A<C$ et $A=BC$;

b. la condition de chaîne ascendante est vérifiée.

La démonstration fait intervenir les remarques et le lemme ci-dessous, ainsi que le théorème 8 de (²), p. 224.

Dans un demi-groupe entier et résidué à droite la condition *a* [qui n'est autre que « Φ à droite » de (²)] est équivalente à la conjonction de :

$$(C_1)\ A\leqq B \quad \text{implique} \quad B(A.\cdot B)=A,$$

et de :

$$(C_2)\ A \leqq B < U \quad \text{implique} \quad A < A \cdot B.$$

La condition (C_1) est d'ailleurs équivalente à « Φ′ à droite » de [2].

LEMME. — *Si, dans un demi-groupe entier, réticulé, résidué à droite, vérifiant* (C_1), *tout élément distinct de* U *est inférieur ou égal à un élément maximal, les éléments maximaux sont deux à deux permutables.*

THÉORÈME 2. — Φ *est* S-*dedekindien et tout élément maximal de* $r(\Phi)$ *est d'exposant infini si et seulement si* $r(\Phi)$ *vérifie la condition de chaîne ascendante et* $r(\Phi_s)$ *est un groupe.*

THÉORÈME 3. — $r(\Phi)$ *vérifiant la condition de chaîne ascendante,* $r(\Phi_s)$ *est un groupe si et seulement si* $r(\Phi)$ *est un semi-groupe vérifiant la condition* (C_1).

THÉORÈME 4. — $r(\Phi)$ *vérifiant la condition de chaîne ascendante,* $r(\Phi_s)$ *est un groupe si et seulement si :*

a. les a-idéaux S-*réguliers maximaux sont deux à deux permutables;*

b. tout a-idéal S-*régulier premier distinct de* D *est maximal;*

c. $r(\Phi_s)$ *est intégralement fermé à gauche et à droite.*

(Un a-idéal S-régulier maximal est un élément maximal de l'ensemble des a-idéaux entiers S-réguliers, un a-idéal S-régulier premier est un a-idéal entier $\overline{P}$ tel que $\overline{A} \circ \overline{B} \subseteq \overline{P}$, $\overline{A}$ et $\overline{B}$ entiers et S-réguliers, implique $\overline{A} \subseteq \overline{P}$ ou $\overline{B} \subseteq \overline{P}$.)

C'est un cas particulier du théorème suivant :

Étant donné un demi-groupe $\mathcal{D}$ *avec élément unité noté* U, *non entier, réticulé, résidué, dans lequel tout élément premier contient un élément* A *tel que* $(U^{\cdot} . A)\, A = U$ *et dans lequel tout élément non entier admet un multiplicateur entier (à droite ou à gauche), pour que* $\mathcal{D}$ *soit un groupe il faut et il suffit, si le sous-demi-groupe entier de* $\mathcal{D}$ *vérifie la condition de chaîne ascendante, que* $\mathcal{D}$ *vérifie les trois conditions suivantes ;*

a. les éléments couverts par U *sont deux à deux permutables;*

b. tout élément premier distinct de U *est couvert par* U*;*

c. $\mathcal{D}$ *est intégralement fermé à droite et à gauche.*

(*) Séance du 25 janvier 1965.

[1] A. FOUQUES, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3916.

[2] Mme DUBREIL-JACOTIN, L. LESIEUR et R. CROISOT, *Leçons sur la théorie des treillis, des structures algébriques ordonnées et des treillis géométriques*, Gauthier-Villars, Paris, 1953.

(*Collège Scientifique Universitaire,*
16, *boulevard Daviers, Angers, Maine-et-Loire.*)

ALGÈBRE DE BOOLE. — *Les familles de fonctions booléennes déduites de certaines familles de fonctions booléennes croissantes. Critères de détermination de l'indice d'une fonction croissante.* Note (*) de M. **Claude Benzaken**, transmise par M. Jean Leray.

Il est défini à partir d'une classe infinie dénombrable de familles de fonctions booléennes croissantes emboîtées les unes dans les autres, trois autres classes ayant des propriétés analogues. Des critères d'appartenance d'une fonction aux familles croissantes sont donnés avec des applications.

I. Un théorème sur la borne inférieure croissante d'une fonction booléenne. — On rappelle que la borne inférieure croissante d'une fonction booléenne f est la plus grande fonction croissante notée $\underline{f}$ telle que $\underline{f} \leqq f$.

1. Propriété : $f_1 \leqq f_2 \Rightarrow \underline{f_1} \leqq \underline{f_2}$.

2. Propriété. — *Si f engendre g par une certaine réduction* [(1), (2)], *$\underline{f}$ engendrant h par la même réduction, alors $\underline{g} > h$.*

3. Propriété. — *Si $f(x, Y)$ est une fonction booléenne de la variable x, et des autres variables Y, la composée $k(Z, Y) = f(h(Z), Y)$ vérifie*

$$\underline{k}(Z, Y) > \underline{f}(\underline{h}(Z), Y)$$

4. Théorème. — *Soit f une fonction booléenne des variables x, Y s'écrivant $f(x, Y) = x.h(Y) + x'.k(Y) + r(Y)$. La fonction $f_1(x, Y) = f(x + k(Y), Y)$ a même borne inférieure croissante que f.*

La substitution fait disparaître x' et donne une fonction croissante en x :

$$f_1(x, Y) = x\,h(Y) + k(Y)\,h(Y) + r(Y),$$

on vérifie que $f_1 \leqq f$, donc $\underline{f_1} < \underline{f}$.

Mais l'application des propriétés 2 et 3 compte tenu que la fonction $\varphi(x, Y) = x + k(Y)$ est telle que $\underline{\varphi}(x, Y) > x$ donne $\underline{f_1} > \underline{f}$. D'où le théorème.

Application. — Algorithme de détermination de la borne inférieure croissante de f et plus généralement des composants premiers de f passant par un point.

II. Familles déduites des familles MS_p. — On rappelle (1) que :

— MS 1 (resp. MΣ1) est la réunion de la famille MS (resp. MΣ) et de la fonction constante 1.

— αβS (resp. αβΣ) est l'ensemble des fonctions f telles que $\underline{f} \in$ MS 1 (resp. $\underline{f} \in$ MΣ1).

— αS (resp. αΣ) est la partie de αβS (resp. αβΣ) des fonctions f vérifiant $f(x, x, \ldots, x) = x$.

Ces six ensembles sont des familles.

5. Définitions : p étant un entier $\geqq 3$, on définit :

— $MS_p 1$ comme la réunion de la famille MS_p ([2]) et de la fonction constante 1.

— $\alpha\beta S_p$ l'ensemble des fonctions $f \in \alpha\beta S$ telles que $\underline{f} \in MS_p 1$.

— αS_p l'ensemble des fonctions $f \in \alpha S$ telles que $\underline{f} \in MS_p$.

6. Théorème. — *Les ensembles* $MS_p 1$, αS_p, $\alpha\beta S_p$ *sont des familles vérifiant* (*les inclusions étant strictes*) :

$$(a) \qquad \begin{aligned} MS_3 1 &= MS 1 \supset MS_4 1 \supset MS_5 1 \supset \ldots \supset MS_\infty 1 = M\Sigma 1, \\ \alpha S_3 &= \alpha S \supset \alpha S_4 \supset \alpha S_5 \supset \ldots \supset \alpha S_\infty = \alpha\Sigma, \\ \alpha\beta S_3 &= \alpha\beta S \supset \alpha\beta S_4 \supset \alpha\beta S_5 \supset \ldots \supset \alpha\beta S_\infty = \alpha\beta\Sigma; \end{aligned}$$

$$(b) \qquad \alpha S_p \supset MS_p, \qquad \alpha\beta S_p \supset MS_p 1, \qquad \alpha\beta S_p \supset \alpha S_p;$$

(*c*) Les seules sous-familles maximales :

— de $MS_p 1$ sont MS_p et $MS_{p+1} 1$;

— de αS_p sont MS_p et αS_{p+1} ;

— de $\alpha\beta S_p$ sont $MS_p 1$, αS_p et $\alpha\beta S_{p+1}$.

Les résultats relatifs à $MS_p 1$ sont triviaux.

Pour les autres ensembles αS_p et $\alpha\beta S_p$:

— Leur qualité de famille résulte des propriétés (1), (2), (3) et des résultats de ([2]).

— Le point (*a*) résulte de l'examen de la fonction

$$S_{2,p}(x_1, x_2, \ldots, x_p) = \sum_{i \neq j} x_i x_j.$$

— Le point (*b*) résulte de l'examen respectif des fonctions

$$U(x, y, z) = x + y'z \quad \text{pour } \alpha S_p \qquad \text{et} \qquad v(x, y) = v + y' \quad \text{pour } \alpha\beta S_p.$$

— Le point (*c*) se démontre à partir :

1° des résultats de ([1]) que nous résumons :

la fonction $u(x, y, z) = x + y'z \in \alpha\Sigma$, $\notin M\Sigma$ engendre $\alpha\Sigma$;

la fonction $v(x, y) = x + y' \in \alpha\beta\Sigma$, $\notin \alpha\Sigma$ engendre $\alpha\beta\Sigma$;

toute fonction $\in \alpha S$, $\notin MS$ engendre u;

toute fonction $\in \alpha\beta S$, $\notin \alpha S$ et différente de 1 engendre v.

2° De la conséquence suivante du théorème 4 : toute fonction $f \in \alpha\beta S$ (resp. αS) permet avec les fonctions de la famille $\alpha\beta\Sigma$ (resp. $\alpha\Sigma$) d'engendrer $\underline{f}$. On constate en effet dans ce cas que les fonctions $x + k(Y)$ du théorème 4 sont $\in \alpha\beta\Sigma$ (resp. $\in \alpha\Sigma$).

3° Des résultats de ([2]).

III. Critères d'appartenance d'une fonction croissante aux familles MS_p. — On rappelle ([2]) que l'indice d'une fonction croissante $f(\notin M\Sigma)$ est le plus petit entier $p(\geqq 2)$ tel que f est réductible à la fonction

$$S_{2,p}(x_1, x_2, \ldots, x_p) = \sum_{i \neq j} x_i x_j.$$

Conventionnellement si $f = 0$, son indice sera pris égal à 1 et si $f \in M\Sigma$ son indice sera pris $+\infty$.

Rappelons que $(p \geq 3)$ MS_p est l'ensemble des fonctions croissantes d'indice $\geq p$.

Dans tout ce qui suit nous désignons par $X = \{x_1, x_2, \ldots, x_n\}$ l'ensemble des variables d'une fonction croissante f.

7. *Points caractéristiques de f.* — Les points caractéristiques de première (resp. deuxième) espèce de f sont les points ξ de l'hypercube $Q^n = \{0, 1\}^n$ tels que $f(\xi) = 1$ [resp. $f(\xi) = 0$] et $\forall \eta \in Q^n : \eta < \xi$ strictement (resp. $\eta > \xi$ strictement) $\Rightarrow f(\eta) = 0$ [resp. $f(\eta) = 1$].

Les points de première espèce correspondent à la forme somme de produits irréductible, ceux de deuxième espèce à la forme produit de sommes irréductible de f. Le passage d'une forme à l'autre ou la connaissance des points d'une espèce à partir des points de l'autre espèce résulte des règles de calcul algébrique (par exemple prendre deux fois la duale de f en développant la première fois).

Donnons une application immédiate de ces notions : on associe aux sommets A, B, ... d'un graphe Γ les variables booléennes a, b, ... et la fonction booléenne $\gamma(a, b, \ldots)$ telle que $\gamma = 1 \Leftrightarrow$ l'ensemble des sommets de valeur 1 est lié par au moins une arête. γ est croissante.

Les points de première espèce de γ correspondent biunivoquement aux arêtes de Γ. La forme somme de produits de γ est donc donnée avec Γ. Les points de deuxième espèce de γ correspondent biunivoquement avec les ensembles intérieurement stables maximaux de Γ. Le passage de la forme somme de produits de γ à la forme produit de sommes donnera exhaustivement tous les ensembles stables de Γ. On retrouve sous une forme très voisine les résultats de ([3]).

8. Définitions. — On suppose $f \in M\Sigma$.

Classe de f : C'est une partie S de X (éventuellement vide).

Classe permise de f : C'est une classe S telle que la réduction des variables S à une seule ne réduise pas f à une fonction MΣ. (Comme $f \notin M\Sigma$ toute classe à 1 élément est permise.)

Classe saturée de f : Toute classe S permise maximale par inclusion.

Reste de f par rapport à une classe S :

C'est la fonction des X—S variables obtenues en annulant les variables de S.

9. Propriété. — *A toute classe* S *faisons correspondre le point* $\xi_S \in Q^n$ *dont les composantes sont* 1 *sur* S, *nulles ailleurs.*

Cette correspondance est bijective et applique les classes saturées de f sur les points de deuxième espèce de f.

10. Critères de détermination de l'indice de f.

Critère fondamental. — *Soit f une fonction de classes saturées* S_1, $S_2, \ldots, S_q$ *et considérons les recouvrements de* X *par des classes saturées*

(l'ordre d'un recouvrement se définit comme le nombre des classes du recouvrement).

L'indice de f est le plus petit des ordres de ces recouvrements.

Remarque. — Dans le cas particulier de la fonction γ associée à un graphe Γ (sans point isolé) l'indice de γ est le nombre chromatique de Γ.

AUTRES CRITÈRES :

a. Soit f de classes saturées $S_1, S_2, \ldots, S_q$ *et* φ_i *le reste de f par rapport à* S_i, *d'indice* p_i;

$$l'indice\ de\ f = \inf_i (p_i) + 1.$$

b. $A_1, A_2, \ldots, A_r$ *étant une partition des variables* X, *si*

$$f(X) = \varphi_1(A_1) + \varphi_2(A_2) + \ldots + \varphi_r(A_r)$$

$[(resp.\ \varphi_1(A_1).\varphi_2(A_2).\ \ldots\ .\varphi_r(A_r)]$, les fonctions φ_i ayant pour indice p_i, alors

$$(l'indice\ de\ f = \sup_i (p_i)\ [resp.\ \inf_i (p_i)].$$

c. Soit une partition des classes saturées $\{S_i\}$ *en* $B_1, B_2, \ldots, B_r$ *telles que les classes* $A_k = \bigcup_{S_i \in B_k} S_i (k = 1, 2, \ldots, r)$ *forment une partition des variables* X; *si* φk *désigne le reste de f par rapport à la classe* $\bigcup_{i \neq k} A_i$ *et a pour indice* p_k, *alors l'indice de* $f = \sum_{k=1}^{r} p_k$.

(*) Séance du 1er février 1965.

(1) J. KUNTZMANN, *J. Math. pures et appl.* (sous presse).

(2) C. BENZAKEN, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1369.

(3) K. MAGHOUT, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3522.

(Institut de Mathématiques Appliquées,
B.P. 7, Saint-Martin d'Hères, Isère.)

ALGÈBRE HOMOLOGIQUE. — *Satellites des foncteurs limites projectives et cohomologie abélienne des petites catégories*. Note (*) de M. **Michel Hacque**, transmise par M. Arnaud Denjoy.

On donne deux méthodes de calcul des satellites des foncteurs limites projectives sur les petites catégories à valeurs dans une catégorie abélienne $\mathcal{C}$ avec produits infinis exacts. La cohomologie abélienne des petites catégories s'exprime par l'existence d'un foncteur semi-cohomologique universel d'une catégorie $\mathcal{T}(\mathcal{C})$ fibrée au-dessus de la catégorie fondamentale, à valeurs dans $\mathcal{C}$.

1. Une *immersion* définie sur une catégorie abélienne $\mathcal{A}$ est un couple $\mathcal{J}=(\mathrm{D}, j)$ constitué par un foncteur D de $\mathcal{A}$ dans $\mathcal{A}$ et un monomorphisme fonctoriel j du foncteur identique I sur $\mathcal{A}$ dans le foncteur D. Elle est dite *exacte* si D est exact. Elle détermine un *foncteur co-immersion* Q de $\mathcal{A}$ dans $\mathcal{A}$ caractérisé par la suite exacte :

$$0 \to \mathrm{I} \xrightarrow{j} \mathrm{D} \xrightarrow{s} \mathrm{Q} \to 0.$$

En posant $\mathrm{D}'^{(n+1)}=\mathrm{DQ}^n$ et $d'_n=j\mathrm{Q}^{n+1}\circ s\mathrm{Q}^n$, la suite de foncteurs et de morphismes fonctoriels :

$$0 \to \mathrm{I} \xrightarrow{j} \mathrm{D} \xrightarrow{d'_0} \mathrm{D}'^{(2)} \xrightarrow{d'_1} \mathrm{D}'^{(3)} \to \ldots \to \mathrm{D}'^{(n+1)} \xrightarrow{d'_n} \mathrm{D}'^{(n+2)} \to \ldots$$

caractérise un foncteur $\mathrm{R}'^{\star}=\left(0 \to \mathrm{I} \xrightarrow{j} \mathrm{D}'^{(\star)}\right)$ de $\mathcal{A}$ dans la catégorie des complexes augmentés acycliques sur $\mathcal{A}$, appelé le *foncteur résolution* associé à $\mathcal{J}$.

En posant $d_n=\sum_{p=0}^{p=n+1}(-1)^p d_n^p$, avec $d_n^p=\mathrm{D}^p j \mathrm{D}^{n+1-p}$, la suite de foncteurs et de morphismes fonctoriels

$$0 \to \mathrm{I} \xrightarrow{j} \mathrm{D} \xrightarrow{d_0} \mathrm{D}^2 \xrightarrow{d_1} \mathrm{D}^3 \to \ldots \to \mathrm{D}^{n+1} \xrightarrow{d_n} \mathrm{D}^{n+2} \to \ldots$$

caractérise un foncteur $\mathrm{R}^{\star}=\left(0 \to \mathrm{I} \xrightarrow{j} \mathrm{D}^{\star}\right)$ de $\mathcal{A}$ dans la catégorie des complexes augmentés sur $\mathcal{A}$, pour lequel la suite

$$0 \to \mathrm{I} \xrightarrow{j} \mathrm{D} \xrightarrow{d_0} \mathrm{D}^2$$

est exacte, appelé le *foncteur pseudo-résolution* associé à $\mathcal{J}$.

Pour tout foncteur additif Γ de $\mathcal{A}$ dans une catégorie abélienne $\mathcal{C}$, en posant respectivement : $\mathrm{C}^n=\Gamma\mathrm{D}^{n+1}$, $\delta^n=\Gamma d_n$ et $\mathrm{C}'^n=\Gamma\mathrm{D}'^{(n+1)}$, $\delta'^n=\Gamma d'_n$, il en résulte deux foncteurs $\mathrm{C}^{\star}$ et $\mathrm{C}'^{\star}$ de $\mathcal{A}$ dans la catégorie des complexes sur $\mathcal{C}$, appelés respectivement le *foncteur cochaîne* et le *foncteur cochaîne normalisée* associés à $\mathcal{J}$.

L'immersion est dite Γ-*exacte* si $\Gamma\mathrm{D}$ est exact.

PROPOSITION 1. — *Si $\mathcal{A}$ et $\mathcal{C}$ sont deux catégories abéliennes et si Γ est un foncteur additif exact à gauche de $\mathcal{A}$ dans $\mathcal{C}$, pour toute immersion $\mathcal{J}$ définie sur $\mathcal{A}$ exacte et Γ-exacte, alors :*

1° *En posant $H^n = 0$ pour $n < 0$ et $H^n = H^n[C^*]$ pour $n \geqq 0$, les foncteurs H^n de $\mathcal{A}$ dans $\mathcal{C}$ déterminent un foncteur cohomologique* ([1]) $H^* = \{H^n\}$ *nul en degrés négatifs et vérifiant $H^0 = \Gamma$;*

2° *En posant $H'^n = 0$ pour $n < 0$ et $H'^n = H^n[C'^*]$ pour $n \geqq 0$, les foncteurs H'^n de $\mathcal{A}$ dans $\mathcal{C}$ déterminent un foncteur cohomologique $H'^* = \{H'^n\}$ nul en degrés négatifs et vérifiant $H'^0 = \Gamma$.*

Une immersion $\mathcal{J} = (D, j)$ définie sur $\mathcal{A}$ est *adaptée* s'il existe un morphisme fonctoriel p de D^2 dans D vérifiant :

$$p \circ jD = \mathrm{Id}_D.$$

PROPOSITION 2. — *Avec les hypothèses de la proposition précédente, si $\mathcal{J}$ est adaptée, les foncteurs cohomologiques H^* et H'^* sont universels* ([1]) *et isomorphes. En particulier, ils caractérisent le seul foncteur cohomologique universel H_Γ^* (défini à un isomorphisme fonctoriel de ∂-foncteur près) nul en degrés négatifs et vérifiant $H_\Gamma^0 = \Gamma$.*

Les foncteurs $H^n \simeq H'^n$ sont donc les satellites du foncteur Γ ou encore les dérivés du foncteur Γ lorsque $\mathcal{A}$ possède suffisamment d'injectifs.

PROPOSITION 3. — *Avec les hypothèses des deux propositions précédentes, en désignant par H^* le foncteur cohomologique universel associé à Γ, alors :*

1° *Il existe un épimorphisme fonctoriel ∂^0 du foncteur $H^0 Q = \Gamma Q$ sur le foncteur H^1 vérifiant la suite exacte*

$$0 \to \Gamma \xrightarrow{\Gamma j} \Gamma D \xrightarrow{\Gamma s} \Gamma Q \xrightarrow{\partial^0} H^1 \to 0;$$

2° *Pour $n \geqq 1$, il existe des isomorphismes fonctoriels ∂^n des foncteurs $H^n Q$ sur les foncteurs H^{n+1}.*

2. Une *petite catégorie* est une catégorie $\mathcal{E}$ dont la classe des objets constitue un ensemble. Pour toute petite catégorie $\mathcal{E}$ et toute catégorie $\mathcal{C}$, la catégorie des foncteurs de $\mathcal{E}$ dans $\mathcal{C}$ notée $\mathcal{T}(\mathcal{E}, \mathcal{C})$ est appelée la *catégorie des préfaisceaux sur $\mathcal{E}$ à valeurs dans $\mathcal{C}$.*

La *catégorie fondamentale* notée $(\mathcal{E})$ étant la catégorie des petites catégories, une catégorie $\mathcal{C}$ étant donnée, les catégories $\mathcal{T}(\mathcal{E}, \mathcal{C})$ permettent la construction d'une catégorie $\mathcal{T}(\mathcal{C})$ fibrée au-dessus de $(\mathcal{E})$ appelée la *catégorie des préfaisceaux à valeurs dans $\mathcal{C}$*, dont la fibre stricte au-dessus de chaque objet $\mathcal{E}$ de $(\mathcal{E})$ est isomorphe à $\mathcal{T}(\mathcal{E}, \mathcal{C})$.

Le *foncteur section* $\Gamma_{\mathcal{E}}$ sur la catégorie $\mathcal{T}(\mathcal{E}, \mathcal{C})$ est, *lorsqu'il existe*, le foncteur de $\mathcal{T}(\mathcal{E}, \mathcal{C})$ dans $\mathcal{C}$ adjoint ([2]) au foncteur constant de $\mathcal{C}$ dans $\mathcal{T}(\mathcal{E}, \mathcal{C})$. Une catégorie $\mathcal{C}$ est dite *sectionnante* si le foncteur $\Gamma_{\mathcal{E}}$ sur $\mathcal{T}(\mathcal{E}, \mathcal{C})$ existe pour tout objet $\mathcal{E}$ de la catégorie fondamentale. Lorsqu'il en est ainsi, il existe un foncteur Γ de $\mathcal{T}(\mathcal{C})$ dans $\mathcal{C}$ dont la restriction à chaque fibre stricte $\mathcal{T}(\mathcal{E}, \mathcal{C})$ coïncide avec $\Gamma_{\mathcal{E}}$.

Pour qu'une catégorie $\mathcal{C}$ soit sectionnante, il faut et il suffit qu'elle soit avec produits infinis [axiome AB 3* de ([1])] et avec produits fibrés ou encore avec produits infinis et avec noyaux de doubles flèches. En particulier, les catégories abéliennes sectionnantes $\mathcal{C}$ sont celles qui vérifient l'axiome AB 3*.

3. Étant donnée une catégorie abélienne $\mathcal{C}$ vérifiant l'axiome AB 3*, les fibres strictes $\mathfrak{T}(\mathcal{E}, \mathcal{C})$ de la catégorie $\mathfrak{T}(\mathcal{C})$ sont abéliennes et les foncteurs section $\Gamma_{\mathcal{E}}$ sont des foncteurs additifs exacts à gauche.

Proposition 4. — *Si la catégorie abélienne $\mathcal{C}$ vérifie l'axiome* AB 3*, *pour tout objet $\mathcal{E}$ de $(\mathcal{E})$, il existe une immersion adaptée $\mathcal{I}_{\mathcal{E}} = (D_{\mathcal{E}}, j_{\mathcal{E}})$ définie sur $\mathfrak{T}(\mathcal{E}, \mathcal{C})$.*

Proposition 5. — *Pour que les immersions $\mathcal{I}_{\mathcal{E}}$ soient exactes et $\Gamma_{\mathcal{E}}$-exactes pour tout objet $\mathcal{E}$ de $(\mathcal{E})$, il faut et il suffit que $\mathcal{C}$ vérifie l'axiome* AB 4* ([1]).

Lorsqu'il en est ainsi, soient $C^{*}_{\mathcal{E}}$ et $C'^{*}_{\mathcal{E}}$ les foncteurs cochaîne et cochaîne normalisée associés à $\mathcal{I}_{\mathcal{E}}$. Il est alors possible d'appliquer les résultats précédents qui donnent :

Théorème 1. — *Soit $\mathcal{E}$ une catégorie abélienne vérifiant l'axiome* AB 4*, *alors :*

1° *Pour tout objet $\mathcal{E}$ de la catégorie fondamentale, il existe un foncteur cohomologique universel $H^{*}_{\mathcal{E}} = \{H^{n}_{\mathcal{E}}\}$ de $\mathfrak{T}(\mathcal{E}, \mathcal{C})$ dans $\mathcal{C}$ nul en degrés négatifs et vérifiant $H^{0}_{\mathcal{E}} = \Gamma_{\mathcal{E}}$. Ce foncteur peut être calculé à l'aide de l'un ou de l'autre des deux foncteurs $C^{*}_{\mathcal{E}}$ et $C'^{*}_{\mathcal{E}}$;*

2° *Pour tout entier n, il existe un foncteur H^{n} de $\mathfrak{T}(\mathcal{C})$ dans $\mathcal{C}$ dont la restriction aux fibres strictes $\mathfrak{T}(\mathcal{E}, \mathcal{C})$ coïncide avec $H^{n}_{\mathcal{E}}$. Il en résulte un « foncteur semi-cohomologique universel » $H^{*} = \{H^{n}\}$ de $\mathfrak{T}(\mathcal{C})$ dans $\mathcal{C}$, nul en degrés négatifs, vérifiant $H^{0} = \Gamma$ et dont la restriction aux fibres strictes $\mathfrak{T}(\mathcal{E}, \mathcal{C})$ coïncide avec le foncteur cohomologique universel $H^{*}_{\mathcal{E}}$.*

Le foncteur $\Gamma_{\mathcal{E}}$ est aussi le foncteur limite projective relatif à $\mathcal{E}$, au sens le plus général, puisque pour tout foncteur P de $\mathcal{E}$ dans $\mathcal{C}$ objet de $\mathfrak{T}(\mathcal{E}, \mathcal{C})$, $\Gamma_{\mathcal{E}} P$ et le « morphisme » de $\Gamma_{\mathcal{E}} P$ dans P caractérisent une limite projective du foncteur P. Les composantes $H^{n}_{\mathcal{E}}$ du foncteur cohomologique universel $H^{*}_{\mathcal{E}}$ sont les satellites du foncteur $\Gamma_{\mathcal{E}}$ et $H^{*}_{\mathcal{E}}$ caractérise la cohomologie de $\mathcal{E}$ à valeurs dans $\mathcal{C}$.

Théorème 2 (de réduction). — *Avec les hypothèses du théorème 1, pour tout objet $\mathcal{E}$ de $(\mathcal{E})$, si $Q_{\mathcal{E}}$ est le foncteur co-immersion associé à $\mathcal{I}_{\mathcal{E}}$, alors :*

1° *Il existe un épimorphisme fonctoriel $\partial^{0}_{\mathcal{E}}$ du foncteur $H^{0}_{\mathcal{E}} Q_{\mathcal{E}} = \Gamma_{\mathcal{E}} Q_{\mathcal{E}}$ sur le foncteur $H^{1}_{\mathcal{E}}$ vérifiant la suite exacte :*

$$0 \to \Gamma_{\mathcal{E}} \xrightarrow{\Gamma_{\mathcal{E}} j_{\mathcal{E}}} \Gamma_{\mathcal{E}} D_{\mathcal{E}} \xrightarrow{\Gamma_{\mathcal{E}} s_{\mathcal{E}}} \Gamma_{\mathcal{E}} Q_{\mathcal{E}} \xrightarrow{\partial^{0}_{\mathcal{E}}} H^{1}_{\mathcal{E}} \to 0;$$

2° *Pour $n \geq 1$, il existe des isomorphismes fonctoriels $\partial^{n}_{\mathcal{E}}$ des foncteurs $H^{n}_{\mathcal{E}} Q_{\mathcal{E}}$ sur les foncteurs $H^{n+1}_{\mathcal{E}}$*

4. Comme la catégorie fondamentale $(\mathcal{E})$ admet des sous-catégories pleines isomorphes aux catégories des monoïdes à unité, des groupes,

des ensembles pré-ordonnés, des ensembles ordonnés, par « *restriction* » le foncteur semi-cohomologique universel H^* détermine une théorie cohomologique à valeurs dans $\mathcal{C}$ pour chacune de ces catégories.

Par exemple, pour les monoïdes à unité ou les groupes, il en résulte la théorie classique utilisant les cochaînes ou les cochaînes normalisées. En explicitant le foncteur $Q_{\mathcal{S}}$, le théorème 2 fournit en particulier les deux théorèmes de réduction de S. Eilenberg et S. MacLane (3) dans le cas où $\mathcal{C}$ est la catégorie des groupes abéliens. De même, pour les ensembles ordonnés, il en résulte les dérivés des foncteurs limites projectives étudiés par J. E. Roos (4).

(*) Séance du 1er février 1965.

(1) A. Grothendieck, *Tohoku Math. J.*, 9, 1957, p. 119-221.

(2) P. Gabriel, *Bull. Soc. Math. Fr.*, 90, 1962, p. 333-448.

(3) S. Eilenberg et S. Mac'Lane, *Ann. Math.*, 48, 1947, p. 51-78.

(4) J. E. Roos, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3702.

(25, *Résidence des Coteaux, Chevreuse, Seine-et-Oise.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Espaces d'interpolation et équations opérationnelles.* Note (*) de M. **Pierre Grisvard**, présentée par M. Jean Leray.

Caractérisation des espaces d'interpolation « réels » entre un espace de Banach et le domaine d'un opérateur linéaire fermé dans cet espace; application à l'étude d'une classe d'équations opérationnelles qui contient de nombreux problèmes aux limites (elliptiques, paraboliques et quasi-elliptiques).

1. Rappels. — Soient E_0 et E_1 deux espaces de Banach continûment plongés dans un même espace $\mathcal{E}$: $(E_0, E_1)_{\theta,p}$ désigne l'espace des $a=\int_0^{+\infty} u(t)(dt/t)$ lorsque u décrit $W_*(p, \theta; E_0, E_1)$, i. e. varie en satisfaisant à [1]

$$t^{\theta} u(t) \in L^p_*(E_0), \qquad t^{\theta-1} u(t) \in L^p_*(E_1) \qquad (0<\theta<1,\ 1\leqq p\leqq+\infty);$$

$(E_0, E_1)_{\theta,p}$ est un espace de Banach, dit « espace d'interpolation réel » [2] entre E_0 et E_1, pour la norme naturelle [3].

2. Soient E un espace de Banach et A un opérateur linéaire *fermé* de domaine D_A dans E, qui vérifie :

(H) $(-A+t)$ *est inversible pour* $t\geqq 0$ *et il existe une constante* C_A *telle que* $\|(-A+t)^{-1}\|_{E\to E}\leqq C_A/(t+1)$ *pour* $t\geqq 0$.

Théorème 1. — *Si* A *vérifie* (H), $(D_{A^m}, E)_{\theta,p}$ *est l'espace des* $a\in E$ *tels que*

$$t^{1-\theta} A^m\left(-A+t^{\frac{1}{m}}\right)^{-m} a\in L^p_*(E). \tag{1}$$

Indiquons simplement que si a vérifie (1), la fonction

$$u(t)=C_m t^{-1} A^m\left(-A+t^{-\frac{1}{m}}\right)^{-2m} a \quad [4]$$

est élément de $W_*(p, \theta; D_{A^m}, E)$ et $a=\int_0^{+\infty} u(t)(dt/t)$. Par des raisonnements analogues on voit que si A vérifie (H) *l'application*

$$a\to v(t)=A^m\left(-A+t^{\frac{1}{m}}\right)^{-m} a$$

qui est linéaire continue de $(D_{A^m}, E)_{\theta,p}$ dans $L^p_{1-\theta-1/p}(E)$ [5] *admet pour inverse à gauche l'opérateur* [linéaire continu de $L^p_{1-\theta-1/p}(E)$ dans $(D_{A^m}, E)_{\theta,p}$]

$$v(t)\to C_m\int_0^{+\infty}\left(-A+t^{\frac{1}{m}}\right)^{-m} v(t)\,dt \quad [4]$$

Prenons maintenant E_0 et E_1 comme au n° 1 et soit A tel que $(-A+t)$ soit un automorphisme de $\mathcal{E}$ pour $t\geqq 0$. On définit A_i opérateur linéaire fermé de domaine $D_{A_i}=\{a\in E_i;\ Aa\in E_i\}$ dans E_i, en posant $A_i a=Aa$

pour $a \in D_{A_i} (i = 0, 1)$. On suppose que A_i vérifie (H) $(i = 0, 1)$. Alors si φ est un foncteur d'interpolation, il résulte de la propriété précédente que $\varphi((D_{A_0^m}, E_0)_{\theta_0, p_0} ; (D_{A_1^m}, E_1)_{\theta_1, p_1})$ est l'espace des $a \in E_0 + E_1$ tels que

$$A^m \left(-A + t^{\frac{1}{m}}\right)^{-m} a \in \varphi \left(L^{p_0}_{1-\theta_0-\frac{1}{p_0}}(E_0) ; L^{p_1}_{1-\theta_1-\frac{1}{p_1}}(E_1) \right).$$

Ceci appliqué à des φ convenables redonne dans un cadre plus général les résultats de [(6), (7)].

Remarque 1. — On obtient des résultats analogues (en remplaçant A par $e^{-i\theta} A - 1$, ce qui ne modifie pas $D_A m$) si A est « *admissible dans la direction* θ », i. e. si $(-A + \lambda)$ *est inversible pour* $\arg \lambda = \theta$ $(\lambda \neq 0)$ *et il existe* C_θ *tel que* $\| (-A + \lambda)^{-1} \|_{E \to E} \leq C_\theta / |\lambda|$ *pour* $\arg \lambda = \theta$ (8).

Remarque 2. — On peut généraliser ces résultats au cas de plusieurs opérateurs.

3. Équations opérationnelles. — Considérons dans E deux opérateurs linéaires fermés A et B de domaines D_A et D_B respectivement; on suppose qu'il existe α et β avec $0 \leq \alpha < \beta \leq \pi$ tels que A soit admissible dans les directions θ avec $\alpha < \theta < 2\pi - \alpha$ et que B soit admissible dans les directions θ avec $|\theta| < \beta$; on suppose de plus que A est inversible et que les deux opérateurs $(-A + \lambda)^{-1}$ et $(-B + \mu)^{-1}$ commutent lorsqu'ils existent. Il est naturel de chercher la solution de

$$(2) \qquad u \in D_A \cap D_B, \qquad Au - Bu = f,$$

avec $f \in E$ sous la forme

$$(3) \qquad u = Sf = -\frac{1}{2\pi i} \int_\gamma (-A + \lambda)^{-1} (-B + \lambda)^{-1} f \, d\lambda,$$

où γ est une courbe simple joignant $\infty e^{-i\theta}$ à $\infty e^{i\theta}$ avec $\alpha < \theta < \beta$, en demeurant dans l'intersection des ensembles résolvants de A et B. Pour $u \in D_A \cap D_B$ on a $S(Au - Bu) = u$; pour $f \in D_A \cap D_B$ on a $ASf - BSf = f$, mais pour $f \in E$ on n'a pas en général $Sf \in D_A \cap D_B$ (9), mais seulement le

Théorème 2. — S *est linéaire continu de* E *dans*

$$(D_A 2, E)_{\frac{1}{2}, \infty} \cap (D_B 2, E)_{\frac{1}{2}, \infty}.$$

La démonstration utilise entre autres le théorème 1. Par interpolation entre ce résultat et le résultat analogue obtenu en substituant $D_A \cap D_B$ à E, on obtient le

Théorème 3. — S *est linéaire continu de*

$$E_{\theta, p} = (D_A \cap D_B, E)_{\theta, p} \qquad (1 \leq p \leq \infty, \ 0 < \theta < 1)$$

dans

$$W^{(A,B)}_{E_{\theta,p}} = \{ u \in D_A \cap D_B ; \ Au, \ Bu \in E_{\theta, p} \}$$

et, par conséquent, $A - B$ *est un isomorphisme de* $W^{(A,B)}_{E_{\theta,p}}$ *sur* $E_{\theta,p}$.

L'utilisation de théorèmes de ce type, jointe aux résultats de théorie spectrale de ([10]) fournit de nombreux résultats d'existence, d'unicité, de régularité et même d'isomorphismes dans des espaces non hilbertiens pour certains problèmes aux limites elliptiques, paraboliques et quasi elliptiques; on généralise notamment les résultats de [([11]), ([12])]. Ces considérations seront développées dans un article détaillé à paraître.

(*) Séance du 11 janvier 1965.

(1) $L^p_*(E_i)$ est l'espace des fonctions u mesurables à valeurs dans E_i et telles que

$$\int_0^{+\infty} \| u(t) \|^p_{E_i} \frac{dt}{t} < +\infty.$$

(2) LIONS et PEETRE, *Publ. Math. I. H. E. S.*, 19, Paris, 1964.

(3) i. e.

$$a \to \inf \{ \| t^\theta u(t) \|_{L^p_*(E_0)} + \| t^{\theta-1} u(t) \|_{L^p_*(E_1)} \}, \qquad a = \int_0^{+\infty} u(t) \frac{dt}{t}.$$

(4) $C_m = (-1)^{m+1}(2m-1)!/m!\,(m-1)!$.

(5) $L^p_\alpha(E_i)$, espace des u telles que $t^{\alpha+1/p} u \in L^p_*(E_i)$.

(6) GRISVARD, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4900.

(7) CALDERON, *Studia Math.*, 24, 1963, p. 113-190.

(8) Le générateur infinitésimal d'un semi-groupe borné dans E est admissible dans les directions θ avec $|\theta| < \pi/2$.

(9) On peut donner des contre-exemples.

(10) AGMON, *Comm. Pure Appl. Math.*, 15, 1962, p. 119.

(11) SOLONNIKOV, *Trudy Inst. Steklova*, 70, 1964, p. 133.

(12) SOBOLEVSKIĬ, *Doklady*, 157, 1964, p. 52.

(1, *rue de Beauregard, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Synthèse spectrale des idéaux de fonctions lipschitziennes.* Note (*) de M. **Georges Glaeser**, transmise par M. Louis Antoine.

L'analogue du théorème spectral de Whitney, est formulé et démontré pour les fonctions lipschitziennes et höldériennes [1].

Soit **K** un compact d'un espace euclidien de dimension finie. La distance de M à N se note $|MN|$. Pour tout r réel $0 < r \leq 1$ on désigne par $\mathrm{Lip}(r, \mathbf{K})$ l'ensemble des fonctions numériques f, définies sur **K**, pour lesquelles le rapport $|f(M) - f(N)|/|MN|^r$, reste borné sur le complémentaire de la diagonale du produit $\mathbf{K} \times \mathbf{K}$ [2].

Pour tout ensemble $\mathbf{A} \subset \mathbf{K}$, posons

$$\|f\|_{\mathbf{A}} = \mathrm{Sup}|f(M)| \quad \text{pour } M \in \mathbf{A}$$

et

$$|||f|||^r_{\mathbf{A}} = \mathrm{Sup}|f(M) - f(N)|/|MN|^r \quad \text{pour M et } N \in \mathbf{A} \text{ et } M \neq N.$$

$\|f\|_{\mathrm{Lip}(r,\mathbf{K})} = \|f\|_{\mathbf{K}} + |||f|||^r_{\mathbf{K}}$ est une norme d'algèbre de Banach sur $\mathrm{Lip}(r, \mathbf{K})$. L'inégalité

(1) $$|||fg|||^r_{\mathbf{A}} \leq \|f\|_{\mathbf{A}} \cdot |||g|||^r_{\mathbf{A}} + \|g\|_{\mathbf{A}} \cdot |||f|||^r_{\mathbf{A}}$$

résulte aussitôt de l'identité

$$fg(M) - fg(N) \equiv \frac{f(M) + f(N)}{2}[g(M) - g(N)] + \frac{g(M) + g(N)}{2}[f(M) - f(N)].$$

Remarques. — 1° Si f s'annule en un point A de **A**, on a

$$|f(M)| = |f(M) - f(A)| \leq |AM|^r\, |||f|||^r_{\mathbf{A}}$$

et, par conséquent,

$$\|f\|_{\mathbf{A}} \leq d^r\, |||f|||^r_{\mathbf{A}},$$

où d est le diamètre de **A**.

2° Si M, N tendent vers A, A suivant un ultrafiltre $\mathcal{U}$ sur $\mathbf{K} \times \mathbf{K}$, la limite $\lim_{\mathcal{U}}(f(M) - f(N)/|MN|^r$ existe et représente une fonctionnelle linéaire continue sur $\mathrm{Lip}(r, \mathbf{K})$ qui est une *dérivation* relative au point A. L'espace des dérivations continues en A est de dimension infinie (en contraste avec ce qui se produit pour l'algèbre des fonctions de classe C^m).

Si f ne s'annule pas sur **K**, f est inversible dans $\mathrm{Lip}(r, \mathbf{K})$. Il en résulte que toute idéal $\mathcal{Y} \subset \mathrm{Lip}(r, \mathbf{K})$ possède un spectre $\mathbf{F} \subset \mathbf{K}$, non vide, plus grands compact, sur lequel toutes les fonctions $f \in \mathcal{Y}$ s'annulent.

$\mathrm{Lip}(r, \mathbf{K})$ est une algèbre *régulière* au sens de Šilov : tous les idéaux de spectre **F** sont compris entre l'idéal fermé $\mathcal{J}(\mathbf{F})$ de toutes les fonctions qui s'annulent sur **F**, et l'idéal $\mathfrak{J}(\mathbf{F})$ (non fermé) des fonctions qui s'annulent au voisinage de **F**.

Nous nous proposons de définir et de caractériser les *idéaux ponctuels* de Lip $(r, \mathbf{K})$, puis de démontrer :

THÉORÈME DE SYNTHÈSE SPECTRALE [3]. — *Tout idéal fermé* $\mathcal{Y} \subset \mathrm{Lip}(r, \mathbf{K})$ *est l'intersection de ses idéaux ponctuels.*

1. IDÉAUX PONCTUELS. — Soit $\mathbf{B}(A, \rho)$ l'intersection de la boule euclidienne de centre A et de rayon ρ, avec **K**.

Définition. — Une fonction $f \in \mathrm{Lip}(r, \mathbf{K})$ est *plate* en $A \in \mathbf{K}$, si $f(A) = 0$, et si

(2) $$|||f|||^{r}_{\mathbf{B}(A,\rho)} \text{ tend vers zéro avec } \rho.$$

En d'autres termes, il existe un module de continuité ω tel que

$$|f(M) - f(N)| \leqq |MN|^r \omega(\mathrm{Max}\,|AM|, |AN|).$$

PROPOSITION. — *L'adhérence dans* $\mathrm{Lip}(r, \mathbf{K})$ *de l'idéal* $\mathcal{J}(A)$ (*des fonctions qui s'annulent au voisinage de* A) *est l'idéal* $\overline{\mathcal{J}(A)}$ *des fonctions plates en* A : *c'est le plus petit idéal fermé de spectre* $\{A\}$.

La démonstration utilise une « unité approximative » (i. e. une fonction α_ρ, égale à 0 sur $\mathbf{B}(A, \rho)$, à 1 hors de $\mathbf{B}(A, 2\rho)$ et satisfaisant à $|||\alpha_\rho|||^r_{\mathbf{K}} = 1/\rho^r$), dont l'existence s'établit soit directement, soit par application du théorème de prolongement de Mac Shane [4].

On montre alors que si f est plate en A, $\alpha_\rho f$ tend vers f, pour la norme $\|\cdot\|_{\mathrm{Lip}(r,\mathbf{K})}$ et $\alpha_\rho f \in \mathcal{J}(A)$.

Réciproquement, si f n'est pas *plate* en A, il existe au moins une dérivation continue en A qui ne s'annule pas sur f, alors qu'elle s'annule nécessairement sur $\mathcal{J}(A)$. f n'est pas adhérente à $\mathcal{J}(A)$.

Définitions. — f *appartient au point* A *à l'idéal* $\mathcal{Y}$, s'il existe $g_A \in \mathcal{Y}$ telle que $f - g_A$ soit plate en A.

L'ensemble des f qui appartiennent à $\mathcal{Y}$ au point A, s'appelle *l'idéal* ponctuel de $\mathcal{Y}$ en A.

On dit que f *appartient ponctuellement* à $\mathcal{Y}$, si f appartient à $\mathcal{Y}$ en tout point de **K**.

Le théorème de synthèse spectrale peut s'énoncer ainsi : Toute fonction f qui appartient ponctuellement à un idéal $\mathcal{Y}$ lui est adhérente.

Nous démontrons ce théorème en construisant successivement deux recouvrements ouverts finis de **K**, une partition de l'unité, et une approximation $g_\varepsilon \in \mathcal{Y}$ de f.

2. CONSTRUCTION D'UNE PARTITION DE L'UNITÉ. — Soit $\mathcal{Y}$ un idéal de spectre **F** : f appartient ponctuellement à $\mathcal{Y}$, et soit $\varepsilon > 0$.

Premier recouvrement. — A tout $M \in \mathbf{K}$ on peut associer une fonction $g_M \in \mathcal{Y}$ telle que $f - g_M$ soit plate en M. Il existe une boule $\mathbf{B}(M, \rho)$ telle que, d'après (2), $|||f - g_M|||^r_{\mathbf{B}(M,\rho)} \leqq \varepsilon$.

On peut trouver un recouvrement fini par des boules $\mathbf{B}_i$; et des $g_i \in \mathcal{Y}$ telles que

(3) $$|||f - g_i|||^r_{\mathbf{B}_i} \leqq \varepsilon.$$

Le recouvrement $\{\mathbf{B}_i\}$ admet [5] un « nombre de Lebesgue » τ : tout ensemble $\subset \mathbf{K}$ de diamètre $< \tau$ est contenu dans un des $\mathbf{B}_i$, au moins.

Second recouvrement. — Donnons-nous, une fois pour toutes un recouvrement de $\mathbf{R}^n$ par des cubes égaux d'arête 1 : par exemple, on peut partir d'un pavage régulier de $\mathbf{R}^n$ et faire subir à chaque cube une homothétie par rapport à son centre.

L'étoile de tout cube du recouvrement (i. e. l'ensemble des cubes qui le rencontrent) comprend un nombre fixe N d'éléments (on peut faire en sorte que $N = 3^n$). Le diamètre de l'étoile est a. Il existe une longueur $k > 0$ telle que la distance de deux cubes disjoints du recouvrement soit $> k$.

Contruisons enfin une partition de l'unité subordonnée à ce recouvrement, dont les fonctions pourront se déduire par translation d'une fonction fixe U (à support dans un cube d'arête 1, prenant ses valeurs dans [0, 1]. Soit $\Gamma = |||\,U\,|||^r_{\mathbf{R}^n}$.

Faisons subir à $\mathbf{R}^n$ une homothétie de rapport $l < \tau/a$. On obtient ainsi un second recouvrement de $\mathbf{K}$ par un nombre fini de cubes $\mathbf{O}_j$, d'arête l. L'étoile de chaque $\mathbf{O}_j$ est contenue dans un $\mathbf{B}_i$ au moins, auquel était associée une fonction g_i, que nous rebaptisons g_j; ainsi

$$|||f - g_j|||^r_{\mathbf{O}_j} \leq |||f - g_j|||^r_{\text{Étoile}\,\mathbf{O}_j} \leq \varepsilon. \tag{4}$$

La même homothétie transforme la partition de l'unité sur $\mathbf{R}^n$, en une partition de l'unité subordonnée au recouvrement $\{\mathbf{O}_j\}$, dont l'élément u_j satisfait à

$$|||\,u_j\,|||^r_{\mathbf{K}} \leq \frac{\Gamma}{l^r}. \tag{5}$$

3. Approximation de f. — Nous distinguons deux espèces de cubes fermés $\overline{\mathbf{O}}_j$:

a. Dans ceux qui rencontrent le spectre $\mathbf{F}$ (cubes de 1re espèce) la fonction $f - g_i$ s'annule au moins une fois : d'après (4) et la remarque 1°,

$$\|f - g_j\|_{\overline{\mathbf{O}}_j} \leq \varepsilon (l\sqrt{n})^r \quad (\text{puisque } l\sqrt{n} \text{ est le diamètre de } \mathbf{O}_j); \tag{6}$$

b. Pour les $\overline{\mathbf{O}}_j$ disjoints de $\mathbf{F}$, $u_j \in \mathfrak{J}(\mathbf{F})$, donc $u_j \in \mathfrak{Y}$. Posons

$$g_\varepsilon = \sum_1 u_j . g_j + \sum_2 u_{j'} f$$

où la première (resp. seconde) sommation porte sur les cubes de première (resp. seconde) espèce.

$g_\varepsilon \in \mathfrak{Y}$, en même temps que les g_j et les $u_{j'}$

$$f - g_\varepsilon = \sum_1 u_j (f - g_j).$$

Soit alors $\mathbf{O}$ un cube du second recouvrement

$$|||f - g_\varepsilon|||^r_{\mathbf{O}} = \left|\left|\left| \sum_1 u_j (f - g_j) \right|\right|\right|^r_{\mathbf{O}}.$$

Le second membre ne fait intervenir que les cubes $\mathbf{O}_j$ de première espèce, appartenant à l'étoile de $\mathbf{O}$, en nombre inférieur à N.

D'après (1), (4), (5) et (6),

$$(7)\qquad |||f - g_\varepsilon|||_{\mathbf{O}} \leq \mathrm{N}\left(1 . \varepsilon + \frac{\Gamma}{l^r}\right) \varepsilon (l\sqrt{n})^r = \mathrm{K}\varepsilon,$$

où la constante K ne dépend que de la dimension de $\mathbf{R}^n$ (ne dépend ni de f, ni de ε).

De plus, $f - g_\varepsilon$ est égale sur $\mathbf{O}$ à une somme de moins de N termes qui s'annulent au moins une fois en un point de l'étoile de $\mathbf{O}$.

Donc $\|f - g_\varepsilon\|_{\mathbf{O}} \leq \mathrm{N}\,\mathrm{K}(al)^r \varepsilon$.

En faisant varier $\mathbf{O}$, on trouve

$$(8)\qquad \|f - g_\varepsilon\|_{\mathbf{K}} \leq \mathrm{N}\,\mathrm{K}\,(al)^r\,\varepsilon.$$

Posons $h_\varepsilon = f - g_\varepsilon$. Si A et B sont deux points situés dans un même cube $\mathbf{O}$, on a

$$(7)\qquad |h_\varepsilon(\mathrm{A}) - h_\varepsilon(\mathrm{B})| \leq \mathrm{K}.\varepsilon |\mathrm{AB}|^r.$$

Mais si A et B ne sont pas situés dans le même cube $\mathbf{O}$, alors $|\mathrm{AB}| > kl$, et d'après (8),

$$|h_\varepsilon(\mathrm{A}) - h_\varepsilon(\mathrm{B})| \leq 2\,\mathrm{K}\,\mathrm{N}\left(\frac{a}{k}\right)^r \varepsilon |\mathrm{AB}|^r.$$

Donc,

$$(9)\qquad |||f - g_\varepsilon|||_{\mathbf{K}}^r \leq \varepsilon \operatorname{Max}\left(\mathrm{K},\ 2\,\mathrm{K}\,\mathrm{N}\left(\frac{a}{k}\right)^r\right).$$

D'après (8) et (9), on constate que $\|f - g_\varepsilon\|_{\mathrm{Lip}(r, \mathbf{K})}$ tend vers zéro avec ε.

C. Q. F. D.

Remarque. — De nombreuses généralisations se présentent à l'esprit : notre démonstration exige que **K** soit un fermé d'un espace euclidien de dimension finie à cause de la constante N. La condition de Hölder, ne peut pas être remplacée par $|f(\mathrm{M}) - f(\mathrm{N})| \leq \omega(|\mathrm{MN}|)$ [où ω est un module de continuité plus général, à cause de (5)].

Si $r > 1$ et **K** est un ensemble convenable (par exemple totalement discontinu), le théorème spectral peut garder un sens, mais la proposition doit être modifiée dans son énoncé et sa démonstration.

(*) Séance du 1er février 1965.

(1) M. L. Waelbroeck a fait connaître récemment une démonstration très différente de la présente et d'une portée plus générale : l'espace **K** peut être un compact métrique arbitraire.

Les résultats de M. Waelbroeck (obtenus peu avant les nôtres) seront publiés ultérieurement, car ils appellent de nouvelles généralisations non encore complètement mises au point.

(2) *Cf.* Donald R. Sherbert, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 111, 1964, p. 240-272; *Pac. J. Math.*, 13, nº 4, 1963, p. 1387-1399.

(3) Ce théorème diffère essentiellement des autres théorèmes de synthèse spectrale connus, en ce que l'espace des dérivations continues en chaque point est infini.

(4) Mac Shane, *Bull. Amer. Math. Soc.*, 40, 1934, p. 837-842.

(5) Alexandroff-Hopf, *Topol.*, I, Springer, 1935, p. 100, ou bien : Alexandrov, *Combinatorial Topol.*, I, Graylock, 1956, p. 35-36.

(*Faculté des Sciences, 1, place Pasteur, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Variétés presque hor-complexes.* Note (*) de M. CONSTANTINO M. DE BARROS, présentée par M. Jean Leray.

On étudie certaines structures sous-jacentes aux $O(r) \times U(n)$-structures qui sont définies par des endomorphismes J tels que son noyau, la partie verticale, et son image, la partie horizontale, définissent une structure de presque-produit et que J induise sur la partie horizontale un endomorphisme de carré égal à — I. Étude de leur tenseur de torsion et de leurs automorphismes infinitésimaux.

Cette Note fait suite à une Note [1] antérieure dont nous reprenons la terminologie et les notations. Les mots ou membres de phrases placés entre les signes ⌈ ⌉ peuvent être lus ou supprimés simultanément dans un énoncé.

1. STRUCTURES PRESQUE HOR-COMPLEXES. — *Une structure presque hor-complexe ⌈conjuguée⌉* (S.P.H-C.⌈C.⌉) sur une C^∞-variété W_{2n+r}, où $n \geqq 1$ et $r \geqq 0$, est définie par la donnée d'une structure de presque-produit H, un $\mathcal{F}$-endomorphisme J de $\mathfrak{X}$ ⌈et une structure conjuguée [1] (E_I, ω_I)⌉ tels que $\mathfrak{X}_V = r$ ⌈, $\mathfrak{X}_V = \mathfrak{X}_S(E_I)$, $\mathfrak{X}_H = \mathfrak{X}_A(\omega_I)$⌉ et

$$J^2 = -H, \tag{1.1}$$

$$JH = J. \tag{1.2}$$

Pour $H = 1_{\mathfrak{X}}$ on a les structures presque complexes [2] ⌈et pour $r = 1$ les (Φ, ξ, η)-structures [3]⌉.

A cause de (1.1), $HJ = JH$ et l'on peut remplacer (1.2) par

$$J(\mathfrak{X}_V) = 0 \tag{1.2'}$$

ou

$$J^3 + J = 0 \ . \ [4]. \tag{1.2''}$$

PROPOSITION 1. — *Une S.P.H-C.C. sur* W_{2n+r} *peut être définie par la donnée d'une structure conjuguée* (E_I, ω_I) *sur* W_{2n+r} *et d'un élément* $J \in \mathrm{End}_{\mathcal{F}}(\mathfrak{X})$ *tels que*

$$\mathfrak{X}_S(E_I) \subset \mathrm{Ker}(J), \qquad J(\mathfrak{X}) \subset \mathfrak{X}_A(\omega_I) \qquad \text{et} \qquad X = \sum \omega^j(X) E_j - J^2(X) \quad \text{pour } X \in \mathfrak{X}.$$

2. TENSEUR DE TORSION. — Soit (H, J) une S.P.H-C. Si l'on pose

$$N(X, Y) = [JX, JY] - J[JX, Y] - J[X, JY] + J^2[X, Y],$$

alors

$$N(X, Y) = \{\theta(JX) J\} Y - J\{\theta(X) J\} Y, \tag{2.1}$$

$$\begin{aligned} N(X, Y) = {} & (\nabla_{JX} J) Y - J(\nabla_X J) Y - (\nabla_{JY} J) X + J(\nabla_Y J) X \\ & - T(JX, JY) + J(T(JX, Y)) + J(T(X, JY)) - J^2 T(X, Y), \end{aligned} \tag{2.2}$$

où $\{\theta(X) J\} Y = [X, JY] - J[X, Y]$, $(\nabla_X J) Y = \nabla_X JY - J(\nabla_X Y)$ et T est la forme de torsion associée à une connexion linéaire arbitraire ∇ sur W_{2n+r}.

PROPOSITION 2. — *Soit* (H, J) *une S.P.H-C. Alors* : (i) $\mathfrak{X}_V$ *est intégrable si, et seulement si* $N(VX, VY) = 0$ *pour* $X, Y \in \mathfrak{X}$; (ii) $\mathfrak{X}_H$ *est intégrable si, et seulement si* $VN(JX, JY) = 0$ *pour* $X, Y \in \mathfrak{X}$; (iii) $N = 0$ *si, et seulement si* $\mathfrak{X}_V$, $\mathfrak{X}_H$ *sont intégrables et* $HN(HX, HY) = 0 = N(HX, VY)$.

Soient $((E_I, \omega_I), J)$ et $((\overline{E}_I, \overline{\omega}_I), J)$ deux S.P.H-C.C. sur W_{2n+r} et $\overline{W}_{2m+r}$ respectivement. Si l'on pose

$$J^*(X, \overline{X}) = \left(JX - \sum \overline{\omega}^i(\overline{X}) E_i, \overline{JX} + \sum \omega^j(X) \overline{E}_j\right),$$

alors J^* est une structure presque complexe sur $W_{2n+r} \times \overline{W}_{2m+r}$.

3. STRUCTURES HOR-EHRESMANNIENNES. — *Une structure hor-ehresmannienne* {*conjuguée*} (S.H-E.{C.}) sur W_{2n+r} est définie par la donnée d'une S.P.H-C. (H, J) {conjuguée par rapport à (E_I, ω_I)} et d'une métrique G sur W_{2n+r} telles que $\mathfrak{X}_V$, $\mathfrak{X}_H$ soient G-orthogonaux et

(3.1) $$G(X, JX) = 0, \quad \text{donc} \quad G(X, HY) = G(JX, JY)$$

{$s_G(E_i) = \omega^i$, $i = 0, \ldots, r$} où $s_G(X)Y = G(X, Y)$ et s_G est bijective.

Soit $((E_I, \omega_I), J, G)$ une S.H.-E.C. Alors

(3.1') $$G(X, Y) = G(HX, HY) + \sum \omega^j(X)\, \omega^j(Y).$$

LEMME 1. — *Soit* W_{2n+r} *paracompacte. Si* (H, J) [*resp.* $((E_I, \omega_I), J)$] *est une S.P.H-C.* (*resp. conjuguée*), *alors il existe une métrique riemannienne* G *sur* W_{2n+r} *telle que* (H, J, G) [*resp.* $((E_I, \omega_I), J, G]$ *soit une structure hor-ehresmannienne* (*resp. conjuguée*).

LEMME 2. — *Une S.H-E.{C}. sur* W_{2n+r} *peut être définie par la donnée d'une structure presque hor-symplectique* ([1]) (H, Ω) {*conjuguée par rapport à* (E_I, ω_I)} *et d'une métrique* G *telles que* $\mathfrak{X}_V$ *et* $\mathfrak{X}_H$ *sont* G-*orthogonaux et* Ω, G *sont échangeables, c'est-à-dire*

(3.2) $$\overset{-1}{s_G} \circ s_\Omega \circ H = -(s_\Omega \circ H)^{-1} \circ s_G \circ H.$$

L'équivalence des deux définitions est établie au moyen des formules

(3.3) $$\Omega(X, Y) = G(HX, JY) \quad \text{et} \quad J = -\overset{-1}{s_G} \circ s_\Omega.$$

THÉORÈME 1. — *Soit* W_{2n+r} *paracompacte. Les trois conditions suivantes sont équivalentes* : (i) W_{2n+r} *admet une structure presque hor-symplectique* {*conjuguée*}; (ii) W_{2n+r} *admet une S.P.H-C.{C}.*; (iii) W_{2n+r} *admet une structure hor-ehresmannienne* {*conjuguée*} *dont la métrique est riemannienne.*

Le théorème ci-dessus comprend en particulier les cas $r = 0$ et $r = 1$ dus à Ehresmann ([2]) et à Sasaki ([3]) respectivement.

4. FORMULES FONDAMENTALES. — Soit (H, J, G) une S.H-E. sur W_{2n+r} :

(4.1) $$(\theta(X)\Omega)(Y, Z) = (\theta(X)G)(Y, JZ) + G(Y, (\theta(X)J)Z),$$

(4.2) $$(\nabla_X \Omega)(Y, Z) = (\nabla_X G)(Y, JZ) + G(Y, (\nabla_X J)Z),$$

quelle que soit la connexion linéaire sur W_{2n+r}. Si $X \in \mathcal{X}_H$ et si, de plus, ∇ est la connexion linéaire de Levi-Civita associée à G, alors

$$(4.3) \qquad 2G((\nabla_X J)Y, Z) = (i(X)\Omega)(N(Y, Z)) - (i(X)\,d\Omega)(Y, Z) + (i(X)\,d\Omega)(JY, JZ) + G([X, JY], VZ) + G([JZ, X], VY).$$

Soit $\mathcal{X}'$ un sous-module de $\mathcal{X}$. On dira qu'un champ $X \in \mathcal{X}$ est *$\mathcal{X}'$-caractéristique* si $[X, \mathcal{X}'] \subset \mathcal{X}'$, c'est-à-dire $\theta(X)$ laisse stable le sous-module $(\mathcal{X}')^{\perp}$ de $\mathcal{X}^*$. Si $X \in \mathcal{X}_H$ est $\mathcal{X}_H$-caractéristique, on peut supprimer les deux derniers termes du second membre de (4.3). De (4.1) il résulte que si $X \in \mathcal{X}$ est une *isométrie infinitésimale*, $\theta(X)G = 0$, alors X est *presque analytique*, $\theta(X)J = 0$, si, et seulement si X *conserve* Ω, $\theta(X)\Omega = 0$. On notera C_V l'ensemble des $X \in \mathcal{X}$ qui sont $\mathcal{X}_V$-caractéristiques. C_V est une sous-algèbre de Lie de $\mathcal{X}$.

Proposition 3. — *Soit* H *une structure de presque-produit telle que* $\mathcal{X}_V$ *soit intégrable. Alors* : (i) C_V *coïncide avec l'ensemble des* $X \in \mathcal{X}$ *tels que* $X(\mathcal{F}_V) \subset \mathcal{F}_V$; (ii) $H(C_V) \subset C_V$ *et* C_V *est le plus grand sous-ensemble* B *de* $\mathcal{X}$ *tel que* $\mathcal{X}_V \subset B$ *et* $H[X, Y] = H[HX, HY]$ *pour tout* $X, Y \in B$. *De plus,* $HC_V = \mathcal{X}_H \cap C_V = H(C_V)$ *muni de l'accolade* $\{X, Y\} = H[HX, HY]$ *est une algèbre de Lie.*

Soit (H, J) [resp. (H, Ω)] une S.P.H-C. (resp. presque hor-symplectique), alors C_V coïncide avec l'ensemble des $X \in \mathcal{X}$ tels que pour tout $Y \in \mathcal{X}$, $(\theta(X)J)VY = 0$ [resp. $i(VY)\theta(X)\Omega = 0$].

5. Structures holonomes et com-intégrables. — On dira qu'une S.H-E. (H, J, G) {conjuguée par rapport à (E_I, ω_I)} est *holonome* si sa structure presque hor-symplectique sous-jacente (H, Ω) vérifie une des conditions équivalentes suivantes : H. $i(\mathcal{X}_V)\,d\Omega = 0$; H_a. $\mathcal{X}_V$ est intégrable et $\operatorname{grad}_\Omega(\mathcal{F}_V) \subset C_V$; H_b. $\mathcal{F}_V$ est stable par la parenthèse de Poisson (,); H_c. H est V-holonome ([1]); {H_d. pour tout $i, j = 0, \ldots, r$, $[E_i, E_j] = 0$ et $[E_i, \operatorname{grad}_\Omega(\mathcal{F}_V)] = 0$}, où $\operatorname{grad}_\Omega f = -(s_\Omega \circ H)^{-1} V^{\perp} df$ et $(f, g) = \Omega(\operatorname{grad}_\Omega f, \operatorname{grad}_\Omega g)$. Pour $f \in \mathcal{X}_V$, $V^{\perp} df = df$ et $J \operatorname{grad}_\Omega f = H \operatorname{grad}_G f$.

Théorème 2. — *Soit* (H, J, G) *une S.H-E. holonome* {*et conjuguée par rapport à* (E_I, ω_I)}. *Les conditions suivantes sont équivalentes* : C. $J \operatorname{grad}_\Omega(\mathcal{F}_V) \subset C_V$; C_a. $N(\mathcal{X}_V, J \operatorname{grad}_\Omega(\mathcal{F}_V)) = 0$; {$C_b$. *chaque* E_i *est presque analytique*; C_c. *chaque* E_i *est une isométrie infinitésimale*}.

On dira qu'une structure hor-ehresmannienne est *com-intégrable* si son tenseur de torsion N est nul.

Corollaire 1. — *Si* $((E_I, \omega_I), J, G)$ *est une S.H-E. conjuguée, holonome et com-intégrable, alors les champs de vecteurs* E_i *sont presque analytiques et sont des isométries infinitésimales.*

Corollaire 2. — *Soit* (H, J, G) *une S.H-E. holonome* {*et conjuguée par rapport à* (E_I, ω_I)}. *Alors* (H, J, H) *est com-intégrable si, et seulement si* $\mathcal{X}_H$ *est intégrable,* $HN(VX, VY) = 0$ *et vérifie* C {*ou* C_b *ou* C_c}.

PROPOSITION 4. — *Soit* (H, Ω) *une structure presque hor-symplectique holonome. Alors* $C_V = \overset{-1}{s_\Omega}(C_V^*)$, *où* C_V^* *est l'ensemble des* $\omega \in \mathfrak{X}^*$ *telles que* $i(\mathfrak{X}_V)\, d\omega = 0$. *Donc* $s_\Omega \circ H$ *définit un isomorphisme d'espace vectoriel de* HC_V *sur* C_V^*. *De plus,* $H\tilde{L} = \tilde{L} \cap \mathfrak{X}_H = H(\tilde{L})$ *est une sous-algèbre de Lie de* HC_V.

6. LES HYPOTHÈSES $d\Omega = 0$ et $\nabla_X J = 0$. — On dira qu'une S.H-E. (H, J, G) est *sym-intégrable* (resp. *hor-kählérienne*) si $d\Omega = 0$ (resp. si $\nabla_X J = 0$). De (4.2) il résulte qu'une S.H-E. (H, J, G) est hor-kählérienne si, et seulement si, $\nabla_X \Omega = 0$. Des formules (2.2), (4.1) et

$$(6.1) \qquad (d\Omega)(X, Y, Z) = \sum_{\text{Cyc}} \{ (\nabla_X \Omega)(Y, Z) + \Omega(T(X, Y), Z) \}$$

appliquées à la connexion de Levi-Civita associée à G et de la proposition 2, il résulte

THÉORÈME 3. — *Pour qu'une structure hor-ehresmannienne* (H, J, G) *soit hor-kählérienne, il faut et il suffit que* (H, J, G) *soit com-intégrable, sym-intégrable et* $\nabla_{VX} J = 0$.

De la formule (4.1) et du théorème 11 de ([1]) il résulte :

THÉORÈME 4. — *Soit* $((E_I, \omega_I), J, G)$ *une structure hor-ehresmannienne conjuguée et sym-intégrable sur une variété compacte* W_{2n+r}, $n > 1$. *Si* $X \in \mathfrak{X}$ *est* G-*conforme,* $\theta(X)\, G = fG$, *et presque analytique, alors* X *est une isométrie infinitésimale.*

Dans une prochaine Note on étudiera les structures définies par des suites $(H, J_1, \ldots, J_k)$ [resp. $(H, \Omega_1, \ldots, \Omega_k)$] de S.P.H-C. (resp. S.P.H-S.) dont les J_i (resp. Ω_i) anti-commutent ou commutent : structures presque hor-multicomplexes (resp. presque hor-multisymplectiques) de première ou de deuxième espèce.

(*) Séance du 25 janvier 1965.

([1]) *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1291.

([2]) C. EHRESMANN, *Topologie algébrique*, Coll. Int. du C. N. R. S., 12, Paris, 1947, p. 3-15; *Proc. Int. Congress Math. Havard*, 2, 1950, p. 412-419.

([3]) S. SASAKI, *Tôhoku Math. J.*, (2), 12, 1960, p. 459-476; 13, 1961, p. 281-294. Ces structures sont considérées sous le nom de *structures presque cocomplexes* par J. Bouzon (*Comptes rendus*, 255, 1962, p. 822).

([4]) C'est au moyen de cette équation que les S. P. H.-C. ont déjà été considérées par K. Yano (*Tech. Rep.*, 12, 1961, Univ. of Washington) et par S. Sasaki (*Tôhoku Math. J.*, (2), 13, 1961, p. 132-153).

(*Institut Henri Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Transformations conformes d'une variété riemannienne compacte.* Note (*) de Mlle **Christiane Barbance**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Soit V une variété riemannienne compacte telle que R soit constant > 0 et $R^{ij} R_{ij}$ constant.
S'il existe une transformation conforme de V qui ne soit pas une isométrie, alors V est isométrique à la sphère.
Ceci généralise au groupe des transformations conformes $\mathbf{C}(V)$ tout entier le résultat obtenu par A. Lichnerowicz [1] pour le plus grand groupe connexe $\mathbf{C}_0(V)$.

Notations et formules classiques. — V est une variété riemannienne compacte C^∞ de dimension $n > 2$, de tenseur métrique g et d'élément de volume η. On suppose de plus V orientable.

Soit S le tenseur de composantes

$$S_{\alpha\beta} = R_{\alpha\beta} - \frac{R}{n} g_{\alpha\beta}.$$

Sous les hypothèses énoncées, $S^{\alpha\beta} S_{\alpha\beta}$ est constant et égal à A^2. Soit f une transformation confrme de V; on pose

$$f^* g = g^* = e^{2\rho} g,$$

et l'on note avec l'indice * les tenseurs qui sont définis à partir de la connexion riemannienne canonique correspondant à g^*.

Un calcul local montre que

$$f^* S = S^* \quad \text{et} \quad f^* R = R^* = R \quad \text{puisque R est constant.}$$

On a donc, puisque A^2 est constant,

$$(1) \qquad S^*_{\alpha\beta} S^*_{\gamma\delta} g^{*\alpha\gamma} g^{*\beta\delta} = f^* (S_{\alpha\beta} S_{\gamma\delta} g^{\alpha\gamma} g^{\beta\delta}) = f^* A^2 = A^2,$$

où $g^{*\alpha\gamma}$ est défini par $g^{*\alpha\gamma} g^*_{\gamma\beta} = \delta^\alpha_\beta$, donc égal à $e^{-2\rho} g^{\alpha\gamma}$.

On sait [2] que

$$S^*_{\alpha\beta} = S_{\alpha\beta} + (2 - n)(\nabla_\alpha \nabla_\beta \rho - \nabla_\alpha \rho \nabla_\beta \rho) + \frac{2-n}{n} g_{\alpha\beta} [- \nabla^\alpha \nabla_\alpha \rho + \nabla_\alpha \rho \nabla^\alpha \rho].$$

Soit, en posant $e^{-\rho} = u$,

$$(2) \qquad S^*_{\alpha\beta} = S_{\alpha\beta} + (n - 2) \frac{t_{\alpha\beta}(u)}{u}$$

et

$$(3) \qquad R^* = R = u^2 \left[R + 2(1 - n) \frac{\Delta u}{u} + n(1 - n) \frac{\Delta_1 u}{u^2} \right],$$

où

$$t_{\alpha\beta}(u) = \nabla_\alpha \nabla_\beta u + \frac{\Delta u}{n} g_{\alpha\beta}, \qquad \Delta u = - \nabla^\alpha \nabla_\alpha u, \quad \Delta_1 u = \nabla^\alpha u \nabla_\alpha u.$$

Premier cas : $A = 0$. — C'est le cas où V est espace d'Einstein.

Cette démonstration est d'André Avez.

Alors $S^* = f^* S = 0$ et de (2) on déduit $t_{\alpha\beta}(u) = 0$.

Si f n'est pas une isométrie, u n'est pas réduit à une constante.

Appliquons les identités de Ricci à $\nabla_\alpha u$:

$$R^\alpha_\beta \nabla_\alpha u = \nabla^\alpha \nabla_\beta \nabla_\alpha u - \nabla_\beta \nabla^\alpha \nabla_\alpha u.$$

Puisque V est espace d'Einstein et que $t_{\alpha\beta}(u) = 0$,

$$\frac{R}{n} \nabla_\beta u = -\nabla_\beta \frac{\Delta u}{n} + \nabla_\beta \Delta u.$$

Il existe alors une constante u_0 telle que

$$\Delta u = \frac{R}{n-1}(u - u_0).$$

D'après ([3]), l'existence de la fonction non constante $u - u_0$ satisfaisant à

$$\Delta(u - u_0) = \frac{R}{n-1}(u - u_0)$$

entraîne que V est isométrique à une sphère.

Deuxième cas : $A \neq 0$. — Alors montrons que $u = 1$, donc que la transformation est une isométrie

a. Calculons $S^*_{\alpha\beta} S^{*\alpha\beta}$ à partir de (2). En multipliant les deux membres par u et en tenant compte de (1), on a

$$u^{-3} A^2 = u A^2 + \frac{t^{\alpha\beta}(u)\, t_{\alpha\beta}(u)}{u}(n-2)^2 + 2(n-2)\, t_{\alpha\beta}(u)\, S^{\alpha\beta}. \tag{4}$$

Mais $g^{\alpha\beta} S_{\alpha\beta} = 0$ et $\nabla^\alpha S_{\alpha\beta} = 0$, donc $\int t_{\alpha\beta}(u)\, S^{\alpha\beta} \eta = 0$.

En intégrant les deux membres de (4) sur V il reste donc, puisque $A \neq 0$,

$$\int u^{-3} \eta \geq \int u \eta, \tag{5}$$

l'égalité entraînant

$$\int \frac{t_{\alpha\beta}(u)\, t^{\alpha\beta}(u)}{u} \eta = 0, \qquad \text{soit} \quad t_{\alpha\beta}(u) = 0,$$

soit, avec (4),

$$u^{-3} A^2 = A^2 u \qquad \text{et} \qquad u = 1.$$

b. Soit p un nombre réel. Multiplions les deux membres de (3) par u^p et intégrons par parties; on obtient

$$\int R u^p \eta = \int R u^{p+2} \eta + 2(1-n) \int \Delta u . u^{p+1} \eta + n(1-n) \int \Delta_1 u . u^p \eta$$

ou encore

$$\int R u^p \eta = \int R u^{p-2} \eta + (2p + 2 + n)(1-n) \int u^p \Delta_1 u \eta$$

....

et

(6) si $2p+2+n \geqq 0, \quad \int u^p \eta \leqq \int u^{p+2}\eta.$

— Si $n \geqq 4$, en appliquant (6) à $p=-1$ et $p=-3$, on obtient

$$\int u^{-3}\eta \leqq \int u^{-1}\eta \leqq \int u\eta$$

qui, comparée avec (5), donne $\int u^{-3}\eta = \int u\eta$, donc d'après a, $u=1$;

— Si $n=3$, on a toujours

(5) $$\int u^{-3}\eta \geqq \int u\eta$$

et, de (6), on déduit

(6) $$\int u^{-1}\eta \leqq \int u\eta.$$

L'inégalité de Schwarz pour les fonctions $\sqrt{u^{-1}}$ et $\sqrt{u}$ s'écrit

$$\int u^{-1}\eta \int u\eta \geqq 1$$

en supposant la variété de volume total 1; d'où avec (6),

$$\int u\eta \geqq 1.$$

Mais, puisque la variété est de dimension 3,

$$\int \eta^* = \int u^{-3}\eta = \int \eta = 1,$$

d'où l'égalité dans (5) qui entraîne $u=1$.

(*) Séance du 1er février 1965.

(1) A. Lichnerowicz, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 697.

(2) Goldberg, *Curvature and Homology*, Academic Press, New York, 1962.

(3) Obata, *J. Math. Soc. Japan*, 14, no 3, 1962, p. 333-340.

(48, *boulevard Jourdan, Paris*, 14e.)

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Transformations conformes des variétés riemanniennes compactes.* Note (*) de M. **André Avez**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Suite d'une Note de même titre. On démontre, sans hypothèses d'analyticité et de simple connexité, qu'une variété riemannienne compacte, de dimension ≥ 3, dont le plus grand groupe connexe de transformations conformes n'est pas compact, est globalement conforme à une sphère.

1. *Notations.* — Ce sont celles de [1].

2. *Énoncé du théorème fondamental.* — Si V est une variété riemannienne compacte C^∞, de dimension ≥ 3, dont la composante connexe $C_0(V)$ du plus grand groupe de transformations conformes n'est pas compact, V est globalement conforme à une sphère.

3. *Rappels.* — Sous les hypothèses du théorème fondamental, nous avons montré [1] qu'il existe une 1-forme $\xi \in \underline{C}_0(V)$ telle que :

a. pour tout vecteur Y de V,

$$(\nabla_Y \xi, Y) = -\frac{1}{n}(Y, Y)\,\delta\xi; \tag{1}$$

b. ξ possède des points fixes O_i;

c. en O_i, $\delta\xi \neq 0$;

d. les O_i sont isolés;

e. il existe un voisinage de O_i recouvert par des orbites de ξ issues de O_i, et sur ces orbites le tenseur W de Weyl est nul.

4. Lemme 1. — *Soit E^n l'espace ponctuel euclidien à n dimensions. Si la 1-forme X engendre un groupe global à un paramètre de transformations conformes de E^n qui ne se réduit pas à un groupe d'isométries, et si X a un point fixe O :*

1° *l'angle, en $x \in E^n$, de X avec la sphère de centre O passant par x, est minoré par une constante positive;*

2° *si X définit sur un ouvert de E^n contenant O un groupe global de transformations conformes, cet ouvert coïncide avec E^n.*

Preuve. — Rapportons E^n à un repère orthonormé d'origine O. Soient x^α les coordonnées de $x \in E^n$, X_α les composantes de X. Le tenseur métrique a pour composantes $\delta_{\alpha\beta}$, la dérivation covariante associée est ∂_α. Puisque $X \in \underline{C}_0(E^n)$,

$$\partial_\alpha X_\beta + \partial_\beta X_\alpha = -\frac{2}{n}\delta_{\alpha\beta}\,\delta X. \tag{2}$$

Puisque E^n est euclidien, les conditions d'intégrabilité de (2) se réduisent à [2] : $\partial_{\alpha\beta} X_\gamma = 0$. En intégrant : $X_\gamma = A_{\gamma\alpha} x^\alpha + \varphi_\gamma$, où $A_{\gamma\alpha}$ et φ_γ sont constants. Mais en O, $X_\gamma = 0$; par suite, $\varphi = 0$, et

$$X_\gamma = A_{\gamma\alpha} x^\alpha. \tag{3}$$

Posons $x^\alpha = su^\alpha$, où $s^2 = \sum_\alpha (x^\alpha)^2$; u est le vecteur unitaire normal à la sphère de centre O et rayon s. Si θ est l'angle de X avec u, (3) entraîne

$$\cos^2\theta = \frac{(A_{\gamma\alpha} u^\alpha u^\gamma)^2}{(A_{\gamma\alpha} A^\gamma{}_\beta)\, u^\alpha u^\beta}.$$

Mais X ne définit pas un groupe d'isométries, donc $A_{\gamma\alpha}$ n'est pas antisymétrique. Par suite,

$$\inf_u \cos^2\theta > 0, \qquad \text{donc} \quad \inf_{x\in E^n} \theta > 0.$$

Soit ω un ouvert de E^n contenant O. Si X définit sur ω un groupe global de transformations conformes, ω est une réunion d'orbites de ξ. Mais toutes les orbites de ξ passent par O, donc $\omega = E^n$.

5. Lemme 2. — *Sous les hypothèses du théorème fondamental, chaque orbite de ξ joint deux points fixes de ξ, et V est conformément plate.*

Preuve. — Soit E_i la réunion des orbites de ξ issues d'un point fixe O_i de ξ. D'après le *e* du rappel [(1), lemme 3], tout vecteur tangent en O_i à V est tangent à une orbite de ξ issue de O_i. D'autre part [(1), lemme 1], le groupe engendré par ξ est isomorphe à R; une orbite qui ne se réduit pas à un point fixe est donc difféomorphe à R. Il en résulte classiquement (3) que E_i est difféomorphe à R^n, où $n = \dim V$.

D'après le *e* du rappel, $W = 0$ sur E_i. Ainsi E_i est conformément plat et difféomorphe à R^n. Il existe donc une métrique h, conforme à la métrique initiale g, dans laquelle E_i est euclidien. Mais ξ définit un groupe G global de transformations conformes de (E_i, h). G ne se réduit pas à un groupe d'isométries, car d'après le *c* du rappel, $\delta\xi \neq 0$ et $\xi = 0$ en O_i, ce qui implique $\mathring{\delta}\xi \neq 0$ en O_i dans la métrique h conforme à g. Enfin, E_i contient un point fixe O_i de G. D'après le lemme 1, E_i est donc globalement conforme à E^n.

Soit (O_i, s) la sphère de centre O_i et de rayon s, au sens de la métrique h, de E_i. D'après le lemme 1 :

$$\text{Angle de } \xi \text{ et } (O_i, s) \geq \text{Cte K} > 0.$$

Mais il est clair que $\lim_{s\to+\infty} (O_i, s) = \partial E_i$. Comme le passage de h à la métrique initiale g conserve les angles, il en résulte :

$$\text{Angle (au sens de } g) \text{ de } \xi \text{ et } \partial E_i \geq K > 0.$$

Si ξ n'était pas nul sur ∂E_i, les orbites de ξ sortiraient donc de E_i. C'est impossible car E_i est une réunion d'orbites de ξ, par suite $\xi = 0$ sur ∂E_i, qui est donc une réunion de points fixes de ξ. Cela montre qu'une orbite issue d'un point fixe est limitée par un autre point fixe.

Soit E la réunion des E_i pour tous les points fixes O_i de ξ. D'après le *d* du rappel, puisque V est compacte, les O_i sont en nombre fini. Par suite,

$$\partial E = \partial \bigcup_i E_i \subset \bigcup_i \partial E_i \subset \bigcup_i \{O_i\}.$$

Mais O_i est un point intérieur de E_i, donc $\partial E = \emptyset$. La connexité de V entraîne donc $V = \bigcup_i E_i$.

Par suite, toute orbite de ξ appartient à un E_i et joint deux points fixes. D'autre part, d'après le *e* du rappel, $W = 0$ sur E_i, donc $W \equiv 0$ sur V.

6. Lemme 3. — *Sous les hypothèses du théorème fondamental* V *est difféomorphe à une sphère.*

Preuve. — Nous allons utiliser la terminologie et les résultats de Smale (4).

Les points fixes de ξ sont isolés et V est compacte. Il n'existe donc qu'un nombre fini de points fixes O_i. Soit X un vecteur propre de $\nabla\xi$ avec la valeur propre λ. De (1) on déduit $\lambda = -(1/n)\,\delta\xi$. Mais en O_i, $\delta\xi \neq 0$; les valeurs propres sont donc réelles, non nulles, et égales. Les points fixes sont donc de type simple. Si en O_i, $\delta\xi < 0$ (resp. > 0), il y a $\dim V = n$ valeurs propres positives (resp. < 0). La variété instable (resp. stable) W_i de ξ en O_i est donc de dimension $k = n$. La variété stable (resp. instable) W_i^*, de dimension $n - k = 0$. On a bien :

$$\dim W_i + \dim W_i^* - n = \dim[(W_i)_x \cap (W_i^*)_x],$$

et l'intersection de W_i et W_i^* est trivialement normale. Cela vérifie les conditions 1 et 4 de Smale.

D'après le lemme 2, une orbite quelconque de ξ joint deux points fixes de ξ. Il n'y a donc pas d'orbites closes, et les conditions 2 et 5 de Smale sont remplies. D'autre part, si $\exp(t\xi)$ est le groupe engendré par ξ, le lemme 2 montre encore que l'ensemble limite de $\exp(\xi t)(x)$, lorsque $t \to +\infty$ (resp. $-\infty$), $x \in V$, est un point fixe de ξ. Cela montre que la condition 3 de Smale est vérifiée.

Ainsi, ξ satisfait aux conditions de Smale. Ceci posé, soient R_q le $q^{\text{ième}}$ nombre de Betti réel de V, M_q le nombre de points fixes de ξ où la matrice $(\nabla_\alpha \xi_\beta)$ a q valeurs propres positives, $n - q$ négatives. Les inégalités de Smale s'écrivent

$$M_0 \geq R_0, \qquad M_1 - M_0 \geq R_1 - R_0, \qquad \ldots;$$

$$\sum_{k=0}^{n} (-1)^k M_k = (-1)^n \chi(V) \qquad (n = \dim V).$$

La connexité de V entraîne $R_0 = 1$. Puisque V est compacte, par dualité $R_p = R_{n-p}$. Nous avons montré qu'en un point fixe de ξ, toutes

les valeurs propres de $(\nabla_\alpha \xi_\beta)$ sont de même signe, donc : $M_1 = \ldots = M_{n-1} = 0$. Les inégalités de Smale impliquent en particulier :

$$M_1 \geqq R_1, \quad \ldots, \quad M_{n-1} \geqq R_{n-1}, \quad \text{donc} \quad R_1 = \ldots = R_{n-1} = 0.$$

Par suite, $\chi(V) = R_0 - R_1 + \ldots + (-1)^n R_n = 1 + (-1)^n$, et la dernière inégalité de Smale entraîne, avec les deux premières, $M_0 = M_n = 1$.

Ainsi ξ ne présente que deux points fixes O_1 et O_2. Le raisonnement du lemme 2 montre que $V - \{O_2\}$ est difféomorphe à R^n. Par suite ([5]), V est difféomorphe à S^n.

7. *Preuve du théorème fondamental.* — D'après le lemme 2, la variété V est conformément plate. D'après le lemme 3, V est compacte et simplement connexe. Selon Kuiper ([6]), V est donc globalement conforme à une sphère $(x^1)^2 + \ldots + (x^{n+1})^2 = R^2$.

(*) Séance du 1er février 1965.

([1]) A. Avez, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4469-4472.

([2]) L. P. Eisenhart, *Riemannian geometry*, Princeton University Press.

([3]) Même raisonnement que dans : M. Morse, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 27, 1925, lemme 7, p. 360.

([4]) S. Smale, *Bull. Amer. Math. Soc.*, 66, 1960, p. 43-49.

([5]) Par exemple : J. W. Milnor, *Bull. Soc. Math. Fr.*, 87, 1959, p. 439-444.

([6]) N. Kuiper, *Ann. Math.*, (2), 50, 1949, p. 916-924.

(3, *rue Victor-Basch, Montrouge, Seine.*)

GÉOMÉTRIE RIEMANNIENNE. — *Sur quelques variétés riemanniennes compactes d'Einstein.* Note (*) de M. **Marcel Berger**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Démonstration de quelques résultats d'unicité pour des structures d'Einstein sur certaines variétés riemanniennes compactes.

1. Dans cette Note (M, γ) désigne une variété riemannienne, c'est-à-dire un couple formé d'une variété indéfiniment différentiable M et d'une structure riemannienne γ sur M. Deux variétés riemanniennes (M, γ) et (N, δ) sont *isométriques* s'il existe un difféomorphisme λ de M dans N tel que $\lambda^*\delta = \gamma$. Par (S^d, γ_0) on désigne la structure riemannienne canonique sur la sphère de dimension d. Les notations utilisées sont : R_{ijkh} est le tenseur de courbure [le signe étant celui de (7)], la courbure de Ricci est $R_{ij} = \sum_l R_{ilj}{}^l$ et la courbure scalaire $R = \sum_l R_l{}^l$. Un système (de coordonnées) est dit *bon* en m si $\gamma_{ij}(m) = \delta_{ij}\ \forall\, i, j$ (i. e. orthonormé). Le laplacien Δf d'une fonction f est celui de (8). La variété riemannienne (M, γ) est dite *d'Einstein de rapport k si* $R_{ij} = -k.\gamma_{ij}\ \forall\, i, j$. Si $\mathfrak{T}_m(M)$ désigne l'ensemble des sous-espaces vectoriels de dimension 2 de l'espace tangent $T_m(M)$ à M en m et $\mathfrak{T}(M) = \bigcup_{m\in M} \mathfrak{T}_m(M)$, la *courbure sectionnelle* de (M, γ) pour $P \in \mathfrak{T}(M)$, notée $\rho(P)$, est telle que, si P est engendré par $\partial/\partial x_i$ et $\partial/\partial x_j$ pour un système $\{x_i\}$ bon en m, on ait $\rho(P) = -R_{ijij}$; on note alors aussi $\rho(P)$ par ρ_{ij}. On dit que (M, γ) est *à courbure constante* si $\rho(P) = a \in R$ quel que soit $P \in \mathfrak{T}(M)$; il est classique qu'alors (M, γ) est, en chaque point, localement isométrique à un ouvert de $(S^d, a^{-1}.\gamma_0)$ (où $d = \dim M$).

2. La proposition suivante améliore (5) [mais n'est pas la meilleure possible : *cf.* (4), théorème 2] :

Proposition 1. — *Soit* (M, γ) *une variété riemannienne compacte de dimension d et d'Einstein. Si, pour* $\delta = \inf_{P\in\mathfrak{T}(M)} \rho(P)$, $\Delta = \sup_{P\in\mathfrak{T}(M)} \rho(P)$, *on a* $\delta > ((d-1)/(d-2))\Delta > 0$, *alors* (M, γ) *est à courbure constante.*

La démonstration résulte directement des :

Lemme 1. — *Pour un système bon en m et si* (M, γ) *est d'Einstein de rapport k, on a en m :*

$$\frac{1}{2}\sum_s \nabla_s \nabla_s R_{1212} = \sum_{i,j} (R_{12ij}^2 + R_{1i1j}.R_{2i2j} - R_{1i2j}^2) - k.\rho_{12}.$$

La démonstration n'est autre que le calcul de [(8), p. 9-10.]

LEMME 2. — *Soit* (M, γ) *d'Einstein de rapport* k *et telle que* $\delta > ((d-1)/(d-2))\Delta > 0$. *Pour un système bon en* m *et si* $\rho_{12} = \delta$, *alors, en* m :

$$\sum_{i,j} (R^2_{12ij} + R_{1i1j} R_{2i2j} - R^2_{1i2j}) - k.\rho_{12} \geqq 0$$

et l'égalité ne peut avoir lieu que si $\delta = \Delta$.

Le lemme se démontre en choisissant une base orthonormée en m et telle que, de plus, la forme quadratique $\{R_{1i1j}\}$ soit diagonalisée; on applique ensuite les inégalités de [(2), p. 68-69].

LEMME 3. — *Si en* m_0 *un système est bon et tel que* $\rho_{12} = \delta$, *alors en* m_0 :

$$\sum_s \nabla_s \nabla_s R_{1212} \leqq 0.$$

Ceci se voit en regardant la fonction $\varepsilon : m \to \varepsilon(m) = \inf_{P \in \mathfrak{T}(M)} \rho(P)$, qui est minimale en m_0. Pour s fixé parmi $\{1, \ldots, d\}$ et pour un système de coordonnées de Fermi le long de la géodésique $f : t \to f(t)$ telle que $f(0) = m_0$ et $f'(0) = \partial/\partial x_s$, on aura

$$\nabla_s \nabla_s R_{1212} = \frac{d^2 (R_{1212} \circ f)}{dt^2}.$$

Comme $R_{1212} \circ f \leqq -\varepsilon \circ f$, on a donc $\nabla^1_s \nabla^2_s R_{1212} \leqq 0$. Et ceci pour tout s.

3. Dans toute la suite, la variété considérée M sera *analytique complexe* et les structures riemanniennes considérées sur M seront *kählériennes*; $(P^n(\mathbf{C}), \gamma_0)$ désigne la structure kählérienne canonique sur l'espace projectif complexe de dimension complexe n. *La multiplication par* $\sqrt{-1}$ sur $T(M)$ est *notée* J; à des coordonnées $\{x_l, x_{l^*}\}$ telles que $\partial/\partial x_{l^*} = J(\partial/\partial x_l)$, on associe par l'application *majuscule* les coordonnées complexes

$$z_L = \frac{1}{2}(x_l + \sqrt{-1}\, x_{l^*}), \qquad z_{L^*} = \frac{1}{2}(x_l - \sqrt{-1}\, x_{l^*});$$

un tel système sera bon en m si $\gamma_{LS^*}(m) = \delta_{LS}\ \forall L, S$; et alors, pour les courbures sectionnelles en m, on aura : $\rho_{ll^*} = R_{LL^*LL^*}$ et $\rho_{ls} + \rho_{ls^*} = R_{LL^*SS^*}$ $\forall L \neq S$. Soit $U(M) = \bigcup_{m \in M} U_m(M)$ le *fibré unitaire* de M; la *courbure holomorphe* de (M, γ) pour $x \in U(M)$ est $\sigma(x) = \rho(P)$ avec P engendré par x et $J(x)$. La variété kählérienne (M, γ) est dite *à courbure holomorphe constante* si $\sigma(x) = b \in R\ \forall x \in U(M)$. Dans ce cas on sait que (M, γ) est en chaque point localement isométrique à $(P^n(\mathbf{C}), b^{-1}.\gamma_0)$ (où $n = \dim_{\mathbf{C}} M$); un critère classique pour cela est qu'il existe en chaque point m un système bon en m tel que les seules composantes non nulles du tenseur de courbure soient les $R_{LL^*LL^*} = b$, $R_{LL^*SS^*} = R_{LS^*SL^*} = b/2\ \forall L \neq S$. La variété kählérienne est dite d'Einstein si la structure riemannienne sous-jacente l'est.

PROPOSITION 2. — *Soit* (M, γ) *une variété kählérienne compacte d'Einstein et telle que* $\rho(P) > 0\ \forall P \in \mathfrak{T}(M)$. *Alors* (M, γ) *est isométrique à* $(P^n(\mathbf{C}), c.\gamma_0)$ $(c \in \mathbf{R})$.

Lemme 4. — *Soit* (M, γ) *une variété kählérienne, de dimension complexe n; quel que soit m, on a*

$$\int_{U_m(M)} \sigma(x)\, dx = \frac{\text{Volume}\,(U_m(M))}{n(n+1)} \cdot (-R(m))$$

où dx désigne l'élément de volume de $U_m(M)$ *qui provient canoniquement de* γ *et* $R(m)$ *la valeur en m de la courbure scalaire* (le lemme résulte directement d'un calcul avec une base).

Comme M est compacte il existe $m \in M$ et $x \in U_m(M)$ tels que $\sigma(x) = B = \sup_{y \in U(M)} \sigma(y)$; pour un système bon en m et tel que $B = R_{11^*11^*}$ on a (*cf.* lemme 3) : $\sum_S \nabla_S \nabla_{S^*} R_{11^*11^*} \leqq 0$. Avec le lemme 1 et en diagonalisant la forme hermitienne $\{R_{11^*LS^*}\}$ on trouve :

$$\sum_S \nabla_S \nabla_{S^*} R_{11^*11^*} \geqq \sum_{L>1} R_{11^*LL^*}(B - 2R_{11^*LL^*}).$$

Les lignes 8-9 de ([3]), p. 155, montrent directement que

$$R_{11^*11^*} = \sup_{x \in U_m(M)} \sigma(x) = B \qquad \text{entraîne} \quad R_{11^*LL^*} \leqq \frac{B}{2}\ \forall\, L.$$

Donc $\sum_S \nabla_S \nabla_S R_{11^*11^*} = 0$, ce qui implique $R_{11^*LL^*} \leqq B/2\ \forall\, L$, d'où, (M, γ) étant d'Einstein de rapport k : $B = 2k/(n+1)$; le lemme 4 entraîne alors $\sigma(x) = 2k/(n+1)\ \forall\, x \in U(M)$. Donc (M, γ) est à courbure holomorphe constante; comme M est compacte et que $\rho(P) > 0\ \forall\, P$, le théorème de Synge entraîne M simplement connexe, d'où l'isométrie globale cherchée.

Proposition 3. — *Sur* $M = P^n(\mathbf{C})$, *munie de sa structure analytique complexe canonique, toute structure kählérienne d'Einstein est isométrique à* $c.\gamma_0$ ($c \in \mathbf{R}$).

Soit ω (resp. ω_0) la forme de Kähler de γ (resp. γ_0); quitte à normer γ, on a $\omega = \omega_0 + d\alpha$. Pour la 2-forme θ (resp. θ_0) associée par J à la courbure de Ricci de γ (resp. γ_0) : $\theta = -k\omega$, $\theta_0 = -((n+1)/2)\,\omega_0$; mais θ, θ_0 appartenant toutes deux à la première classe de Chern de M, on a nécessairement $\theta = -((n+1)/2)\,\omega$; en particulier les courbures scalaires R, ${}^0R$ de γ, γ_0 respectivement, sont toutes deux égales à $-n(n+1)$. Soit ψ (resp. ψ_0) la deuxième forme de Chern de γ (resp. γ_0); considérons les formes $\zeta = \psi \wedge \omega^{n-2}$, $\zeta_0 = \psi_0 \wedge \omega_0^{n-2}$; posons e, e_0 tels que $\zeta = e.\omega^n$, $\zeta_0 = e_0.\omega_0^n$; d'après ([1]) et avec un système bon en m, on a en m :

$$16.\pi^2.e = \frac{n-2}{4n} R^2 + \sum_{L,S,U,V} |R_{LS^*UV^*}|^2.$$

Posant $R_{LL^*LL^*} = 1 + \alpha_{LL}$, $R_{LL^*SS^*} = (1/2) + \alpha_{LS}\ \forall\, L \neq S$, de (M, γ) d'Einstein de rapport $(n+1)/2$, on déduit $\sum_S \alpha_{LS} = 0\ \forall\, L$. D'où $e \geqq e_0$ puis

$$\int_M \zeta = \int_M e.\omega^n \geqq \int_M e_0.\omega^n = \int_M e_0.\omega_0^n = \int_M \zeta_0,$$

car $\omega = \omega_0 + d\alpha$. Mais ψ, ψ_0 appartiennent toutes deux à la deuxième classe de Chern, donc $\int_M \zeta = \int_M \zeta_0$; ce qui implique $\alpha_{LS} = 0 \; \forall$ L, S et $R_{LS^*UV^*} = 0$ à l'exception des $R_{LL^*LL^*} = 1$, $R_{SS^*LL^*} = R_{LS^*SL^*} = 1/2 \; \forall \, L \neq S$.

4. Pour les $k > 0$ et dans la direction du théorème 1 de ([4]) on a la :

PROPOSITION 4. — *Soit, sur une variété analytique complexe compacte donnée* M, *une famille à un paramètre (pour un intervalle de* **R** *contenant* 0) *de structures kählériennes* γ_t *qui sont d'Einstein pour le rapport constant* $k > 0$ *et appartiennent à la même classe de cohomologie. Alors les* γ_t *sont toutes isométriques entre elles.*

On peut écrire les formes de Kähler ω_t des structures kählériennes γ_t sous la forme $\omega_t = \omega_0 + \sqrt{-1}\, d'd''h_t$, où h_t est une fonction réelle sur M dépendant du paramètre t. Pour les formes de Ricci associées θ_t, on doit avoir $\theta_t = -k.\omega_t \; \forall t$. D'où

$$\frac{d\theta_t}{dt} = -k\frac{d\omega_t}{dt} = -k\sqrt{-1}\, d'd''f_t,$$

où l'on a posé $f_t = dh_t/dt$. La formule de ([6]) (bas de la page 87) implique : $d'd''(k.f_t - (1/2)\,\Delta f_t) = 0$ d'où (quitte à normer f_t) : $\Delta f_t = 2kf_t$. Puisque γ_t est d'Einstein de rapport k et d'après ([8]) (conjuguer les pages 134-136 et le théorème de la page 147) on voit que le *gradient* X_t de f_t définit une transformation infinitésimale analytique de M. Par ailleurs la dérivée de Lie $\mathcal{L}(X_t)(\omega_t)$ de ω_t par rapport à X_t vaut

$$(d \circ i(X_t) + i(X_t) \circ d)\,(\omega_t) = d(i(X_t)\,(\omega_t))$$

et un calcul direct montre que $d(i(X_t)\,(\omega_t)) = 2\sqrt{-1}\; d'd''f_t$. D'où la relation

$$\mathcal{L}\left(\frac{1}{2}X_t\right)(\omega_t) = \frac{d\omega_t}{dt}\;\forall t.$$

Ceci prouve que si l'on introduit sur M l'équation différentielle associée au champ de vecteurs $(1/2)\,X_t$ dépendant du paramètre t, puis le flot de difféomorphismes $\{\Phi_t\}$ qui lui est associé, on a : $\omega_t = \Phi_t^*(\omega_0) \; \forall t$. Puisque $(1/2)\,X_t$ est une transformation infinitésimale analytique, c'est que les Φ_t laissent invariante la structure complexe de M; d'où, pour les structures kählériennes : $\gamma_t = \Phi_t^*(\gamma_0)$. C'est bien dire que (M, γ_t) et (M, γ_0) sont isométriques par le difféomorphisme Φ_t.

(*) Séance du 1er février 1965.

([1]) M. APTE, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 149.
([2]) M. BERGER, *Bull. Soc. math. Fr.*, 88, 1960, p. 57-71.
([3]) M. BERGER, *Ann. Scuola Norm. Sup. Pisa*, XIV, 1960, p. 151-159.
([4]) M. BERGER, *Ann. math.*, 53, 1961, p. 89-96.
([5]) M. BERGER, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1564-1566.
([6]) E. CALABI, in *Algebraic Geometry and Topology* (Lefschetz symposium), Princeton 1957.
([7]) E. CARTAN, *Leçons sur la Géométrie des Espaces de Riemann*, Paris, 1951.
([8]) A. LICHNEROWICZ, *Géométrie des Groupes de Transformations*, Paris, 1958.

(*Faculté des Sciences, Parc Valrose, Nice* 06.)

ANALYSE NUMÉRIQUE. — *Sur une série d'indicateurs de stabilité des solutions numériques d'un polynome normé.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Rigal** et **Nguyen Huu Vinh**, présentée par M. André Licknerowicz.

Étude des indicateurs de stabilité :

$$S_{p,q}(P) = \underset{\varpi}{\mathrm{Max}} \lim_{|\Delta A|\to 0} \frac{[\Delta x]_p}{[\Delta A]_q} = \| x_i^{j-1}/P'(x_i) \|_{pq}$$

de l'ensemble des solutions d'un polynome normé par rapport à ses coefficients, et recherche de la translation optimale à faire subir aux coefficients d'une matrice pour rendre le calcul de ses éléments propres aussi stable que possible.

On se propose d'étudier la variation des solutions $X \in C_n$ (les solutions x_i étant supposées rangées dans un ordre arbitraire mais bien défini) d'un polynome normé P, de coefficients $A\{a_i\} \in C_n (a_n = 1)$.

1. En différentiant la relation $P(X, A) = 0$, il vient

$$\frac{\partial x_j}{\partial a_i} = \frac{-x_j^i}{P'(x_j)} \quad (x_j \text{ étant supposée ici solution simple})$$

et

$$\lim_{(\Delta A)\to 0} \frac{[\Delta X]_p}{[\Delta A]_q} = \frac{[M.\Delta A]_p}{[\Delta A]_q} = S_{pq}(\varpi, A) \qquad (\varpi, \text{ direction de } \Delta A).$$

Les crochets désignent la norme de vecteurs, et M la matrice

$$m_{ij} = x_i^{j-1}/P'(x_i).$$

Finalement, la sensibilité directionnelle et la direction correspondante maximale sont données simplement par

$$S_{pq}(P) = \underset{\varpi}{\mathrm{Max}}\, S_{pq}(\varpi, A) = \| M \|_{pq};$$

la dernière expression désignant la norme vectorielle associée aux normes N_p et N_q.

2. On sait expliciter [Gastinel ([1])] la solution dans les cas particuliers suivants :

$$(p = q = 1), \qquad (p = q = 2), \qquad (p = \infty, q = 1), \qquad (p = q = \alpha).$$

3. *Effet d'une homothétie.* — Étudions maintenant l'indicateur de stabilité $S_{pq}(\rho, \eta)$ correspondant au polynome normé $P(\rho, \eta)$ ayant pour solution $y_i = \rho(x_i - \eta)$, c'est-à-dire

$$S_{pq}(\rho, \eta) = \| M(\rho, \eta) \|_{pq}, \qquad m_{ij} = (x_i - \eta)^{j-1}/P'(x_i)\, \rho^{n-j}.$$

THÉORÈME 1. — $S_{pq}(\rho, 0)$ *est fonction non croissante de* ρ

$$S_{pq}(\rho, 0) = \|M(\rho, 0)\|_{pq} = \| MD \|_{pq} \leq \| M \|_{pq} \| D \|_{qq} \leq \| M \|_{pq} = S_{pq}(\rho, 0) \Leftarrow (\rho \geq 1),$$

D *étant la matrice diagonale* $\{ d_{ii} = \rho^{i-n};\ \| d_{ii} \| \leq 1 \}$.

Il y a donc intérêt à effectuer sur les coefficients l'homothétie maximale compatible avec l'arithmétique du calculateur (en virgule flottante, par

exemple, ou en virgule semi-flottante, on utilisera la puissance de la base ne donnant pas lieu à dépassement de capacité); ce qui est particulièrement aisé si le polynome normé est caractéristique d'une matrice triple diagonale (la translation donne lieu à une remarque analogue).

THÉORÈME 2 :

$$\lim_{\rho \to x} S_{pq}(\rho, 0) = [\mathfrak{X}]_p; \qquad \mathfrak{X}\{x_i^{n-1}/P'(x_i)\}.$$

Tous les termes de la matrice M tendent en effet vers zéro, sauf ceux de la dernière colonne $m_{in} = x_i^{n-1}/P'(x_i)$.

4. *Effet d'une translation*; *recherche de la translation optimale*

THÉORÈME 3. — *Les fonctions* (on suppose $\mu_i^{-1} = |P'(x_i)| \neq 0$)

$$Q_1(\eta) = S_{pq}(\infty, \eta) = \left[\sum_i \mu_i |x_i - \eta|^{p(n-1)}\right]^{\frac{1}{p}} \qquad (n > 1),$$

$$Q_2(\eta) = S_{\infty,\infty}(1, \eta) = \operatorname{Max}_i \left\{\mu_i \sum_{k=0}^{n-1} |x_i - \eta|^k\right\}$$

étant convexes et non constantes possèdent un minimum et un seul, qu'on peut déterminer, par exemple de manière itérative (convexité de Q_i*), ce qui définit la translation optimale à faire subir par exemple aux coefficients diagonaux d'une matrice* A *dont on cherche les éléments propres pour que les calculs soient de stabilité maximale.*

THÉORÈME 4. — *Les fonctions convexes*

$$Q_3(\eta) = S_{11}(1, \eta) = \operatorname{Max} \sum_{i=1}^{n} \{\mu_i |x_i - \eta|^k\} = \operatorname{Max}_k y_k(\eta),$$

$$Q_4(\eta) = S_{\infty,1}(1, \eta) \operatorname{Max}_i [\mu_i . \operatorname{Max}(1, |x_i - \eta|^{n-1})]$$

étant susceptibles d'être constantes dans un domaine convexe, il y a, soit minimum unique, soit indétermination à l'intérieur d'un domaine convexe.

5. *Cas de racines multiples* :

$$x_i = x_j \iff P'(x_i) = 0 \iff S_{pq}(P) = \infty \iff \min_{\eta \neq x_i} S_{pq}(1, \eta) \equiv \infty.$$

(*) Séance du 1er février 1965.

(1) GASTINEL, *Cours de la Faculté des Sciences de Grenoble.*

(2) OSTROWSKI, *Solution of Equations and Systeme of Equations.*

(3) RIGAL, *Problèmes de stabilité concernant les équations aux valeurs propres et les polynomes* (*Congrès de l'A.F.I.R.O.*, Versailles, 1964).

(*Laboratoire d'Informatique de la Faculté des Sciences, La Bouloie-Besançon, Doubs*).

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur les répartitions de probabilités dans les espaces de suites numériques.* Note (*) de M. **Nicolas Vakhania**, présentée par M. Paul Lévy.

1. *Notations.* — R^N est l'espace linéaire de toutes les suites $x = \{x_k\}$ de nombres réels. R^N avec la topologie de Tykhonov est un espace séparable réflexif de Fréchet.

R_0^N est fortement conjugué par rapport à R^N. R_0^N se compose des éléments $f \in R^N$ qui ont seulement un nombre fini de coordonnées non nulles; la base au voisinage de zéro dans R_0^N est donnée par les ensembles $\{f : |f_k| < \varepsilon_k,\ k = 1, 2, \ldots\}$, où $\varepsilon_k \downarrow 0$.

μ est la répartition borélienne des probabilités dans R^N.

E_μ est l'intégrale selon la répartition μ.

$\chi(f; \mu)$ est la fonctionnelle caractéristique (f. c.) de la répartition μ [1].

Théorème 1. — *a. Si* $\chi(f) = \chi(f; \mu)$ $(f \in R_0^N)$ *pour un* μ *donné,* $\chi(f)$ *est définie positive, continue et* $\chi(0) = 1$. *Inversement, toute fonctionnelle dans* R_0^N *satisfaisant à ces conditions, est f. c. d'un seul* μ. *b. La compacité relative faible de la famille* $\{\mu_\alpha\}$ *est équivalente à l'équicontinuité (en zéro) de la famille* $\{\chi(f; \mu_\alpha)\}$. *c. Si* $\chi(f; \mu_n) \to \chi(f)$ *pour tout* $f \in R_0^N$ *et si* $\chi(f)$ *est continue au point zéro, il existe un* μ *unique tel que* $\chi(f) = \chi(f; \mu)$ *et* $\mu_n \Rightarrow \mu$.

2. Les ensembles boréliens de l'espace l_p sont aussi boréliens dans R^N. Par conséquent, si $\mu(l_p) = 1$, μ sera une répartition borélienne dans l_p. Ici (et dans ce qui suit) $1 \leq p < \infty$, $(1/p) + (1/q) = 1$, l_p est l'espace de Banach des suites $x \in R^N$ telles que $\| x \|_p = \left(\sum_{k=1}^{\infty} |x_k|^p\right)^{1/p} < +\infty$.

Théorème 2. — *a. Si* $\lim_{n\to\infty} \sum_{k=n}^{\infty} E_\mu(|x_k|^p) = 0$, *alors* $\mu(l_p) = 1$. *b. Si* $\{\mu_\alpha\}$ *est une famille faiblement relativement compacte,* $\mu_\alpha(l_p) = 1$ *pour tout* α *et si* $\lim_{n\to\infty} \sup_\alpha \sum_{k=n}^{\infty} E_{\mu_\alpha}(|x_k|^p) = 0$, *alors* $\{\mu_\alpha\}$ *est faiblement relativement compacte dans* l_p *aussi.*

Remarque. — On peut formuler le Théorème 2 en utilisant le Théorème 1 comme une proposition du type des théorèmes bien connus de P. Lévy et de S. Bochner. On obtient alors des propositions qui, pour $p = 2$, d'après le théorème de Riesz-Fisher, sont encore valables pour un espace de Hilbert séparable quelconque H et donnent les résultats correspondants obtenus par Ju. V. Prokhorov [(2), théorème 1.13] et par V. V. Sazonov [(3), théorème 1].

3. Soit maintenant ν une répartition normale quelconque dans R^N [4]. Il est aisé de voir que $\chi(f; \nu)$ $(f \in R_0^N)$ a la forme suivante :

$$\chi(f; \nu) = \exp\left\{ i m(f) - \frac{1}{2}(Sf, f) \right\}, \tag{1}$$

où

$$m(f)=\sum_{k=1}^{\infty} f_k m_k,\quad \{m_k\}\in \mathrm{R}^{\mathrm{N}} \qquad \text{et} \qquad (\mathrm{S}f, f)=\sum_{j,k=1}^{\infty} s_{jk} f_j f_k,$$

la matrice infinie $\mathrm{S}=\| s_{jk} \|$ est symétrique et définie positive $[(\mathrm{S}f, f)\geqq 0$ pour tout $f\in \mathrm{R}_0^{\mathrm{N}}]$. Inversement, toute fonctionnelle de la forme (1) dans $\mathrm{R}_0^{\mathrm{N}}$ est f. c. d'un ν (unique). En outre,

$$m_k = \mathrm{E}_\nu(x_k) \qquad \text{et} \qquad s_{jk}=\mathrm{E}_\nu[(x_j-m_j)(x_k-m_k)].$$

Dans la suite, soit ν_p une répartition normale quelconque dans l_p [4]. En utilisant le théorème précédent et le résultat de [5] : $\mathrm{E}_{\nu_p}(\|x\|_p^p)<+\infty$, on peut obtenir le théorème suivant qui donne une forme générale des f. c. de toutes les répartitions normales dans les espaces l_p.

THÉORÈME 3 [6]. — *La fonctionnelle de la forme* (1) *dans* l_q *pour laquelle*

$$\sum_{k=1}^{\infty} s_{kk}^{\frac{p}{2}}<+\infty, \qquad \sum_{k=1} |m_k|^p<+\infty \tag{2}$$

est f. c. d'un ν_p *(unique). Inversement, une f. c. de tout* ν_p *a la forme* (1), *où* m *et* S *satisfont à la condition* (2). *En outre,*

$$m_k=\mathrm{E}_{\nu_p}(x_k) \qquad \textit{et} \qquad s_{jk}=\mathrm{E}_{\nu_p}[(x_j-m_j)(x_k-m_k)].$$

Remarque. — Le Théorème 3 pour $p=2$ donne le résultat bien connu de E. Mourier [*cf.* [7], *voir* aussi le travail de Ju. V. Prokhorov [2]] sur la forme générale des f. c. de toutes les répartitions normales dans H. Pour une classe plus générale d'espaces (appelés espaces de type G) la question des f. c. des répartitions normales, bien que posée en termes un peu différents, a été considérée par R. Fortet et E. Mourier [*voir* par exemple [8], [9]].

4. Notons, enfin, un théorème limite qui est une conséquence simple des résultats précédents.

THÉORÈME 4. — *Soit* $x^{(1)}, x^{(2)}, \ldots$ *une suite d'éléments aléatoires mutuellement indépendants de même loi dans* $l_p(1\leqq p\leqq 2)$, $\mathrm{E}(x_k^{(1)})=0$ $(k=1, 2, \ldots)$. *Pour la convergence faible des répartitions des éléments*

$$y^{(n)}=n^{-\frac{1}{2}}(x^{(1)}+x^{(2)}+\ldots+x^{(n)})$$

vers une répartition normale dans l_p, *il suffit que* : $\sum_{k=1}^{\infty}\sigma^p(x_k^{(1)})<+\infty$.

Remarque 1. — Pour $p=2$ la condition est aussi nécessaire.

Remarque 2. — Ce théorème (pour $p=2$) est aussi valable pour les espaces H. Dans ce cas, cette proposition a été obtenue pour la première fois par E. Mourier [[7], *voir* aussi le travail de Ju. V. Prokhorov [2]]. Pour $p=1$, ce théorème est formulé par V. S. Varadarajan [10].

(*) Séance du 25 janvier 1965.

(1) Par la définition bien connue de A. N. Kolmogorov, $\chi(f; \mu) = E_\mu \{ \exp i f(x) \}$, où f est une fonctionnelle linéaire dans R^N.

(2) Ju V. Prokhorov, *Teoriya veroyatn. i primenen*, 1, 1956, p. 177-238.

(3) V. V. Sazonov, *Teoriya veroyatn. i primenen*, 3, 1958, p. 201-205.

(4) Par la définition bien connue de M. Fréchet, cela signifie que pour une fonctionnelle linéaire quelconque f la variable aléatoire $f(x)$ a une loi de répartition normale.

(5) N. Vakhania, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1334.

(6) Ce théorème est aussi énoncé dans la Note de l'auteur, publiée dans la revue *Teoriya veroyatn. i primenen*, 9, 1964, p. 4.

(7) E. Mourier, *Ann. Inst. H. Poincaré*, 13, 1953, p. 162-244.

(8) R. Fortet, *Bericht uber die Tagung Wahrscheinlichkeitsrechnung und Math. Stat.*, Berlin, 1954, p. 29-35.

(9) R. Fortet et E. Mourier, *Studia Math.*, 15, fasc. 1, 1955, p. 62-79.

(10) V. S. Varadarajan, *Bull. Amer. Math. Soc.*, 67, 1961, p. 276-280.

(*Académie des Sciences de Géorgie, Institut de Mathématiques, rue Dzershinski, 8, Tbilissi, U.R.S.S.*)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Étude expérimentale de la structure des écoulements produisant une sustentation par effet de sol.* Note (*) de MM. **André Charles** et **Max Plan**, transmise par M. Léopold Escande.

La sustentation par effet de sol peut être définie comme l'effet porteur obtenu en ajoutant à la poussée d'un jet de fluide, jaillissant dans une atmosphère de même nature, la résultante des forces de pression engendrées par l'interaction de ce jet avec une paroi. Bien qu'il ait été reconnu ([1]) que ces écoulements ne sauraient être correctement décrits, même approximativement, par des équations négligeant les termes de viscosité, les seules études théoriques de la structure de ces jets, qui aient été mises en œuvre jusqu'ici, consistent en des applications des méthodes de représentation conforme, qui supposent le fluide parfait.

Notre dispositif expérimental permet d'effectuer l'exploration fine d'une tranche d'écoulement plan à grande échelle, reproduisant les paramètres qui caractérisent les configurations de jets déterminées théoriquement par T. Strand ([2]). Valeurs théoriques et expérimentales sont ainsi directement comparables.

1. Contrairement à une des hypothèses initiales du schéma théorique, il n'est pas possible d'obtenir le parallélisme des lignes de courant dans la section de sortie du tuyau alimentant le jet. Elles commencent à diverger à l'intérieur de ce tuyau, en dépit de la présence d'un filtre cellulaire à mailles serrées. Nous pouvons d'ailleurs affirmer que, dans l'écoulement théorique, ce parallélisme n'est réalisé dans le tuyau qu'à l'infini amont, sinon, le gradient de pression, et, en écoulement isoénergétique, le gradient de vitesse, seraient nuls dans la section de sortie, ainsi que l'accroissement de sustentation, résultats sans intérêt que ne prédit pas la théorie.

2. L'entraînement du fluide extérieur au jet par échange turbulent de quantité de mouvement, ignoré par le schéma théorique, est important. Nous avons comparé à la frontière théorique du jet une frontière moyenne fictive du fluide primaire définie par la conservation du débit de la section de sortie, réservant pour une étape ultérieure l'étude des zones de mélange (indiquons cependant que l'angle de divergence de la fontière du fluide secondaire entraîné est en bon accord avec les résultats concernant les jets immergés libres en régime turbulent).

1° Il existe une bonne concordance entre résultats théoriques et expérimentaux quant à la distance x_1 où la frontière du jet peut être considérée comme parallèle à la paroi (*fig.* 1). Mais, pour $x > x_1$, tandis que la frontière théorique du jet continue à se rapprocher asymptotiquement

de la direction de la paroi, la frontière expérimentale du fluide primaire s'en écarte par suite de l'épaississement de la couche limite qui se développe le long de celle-ci.

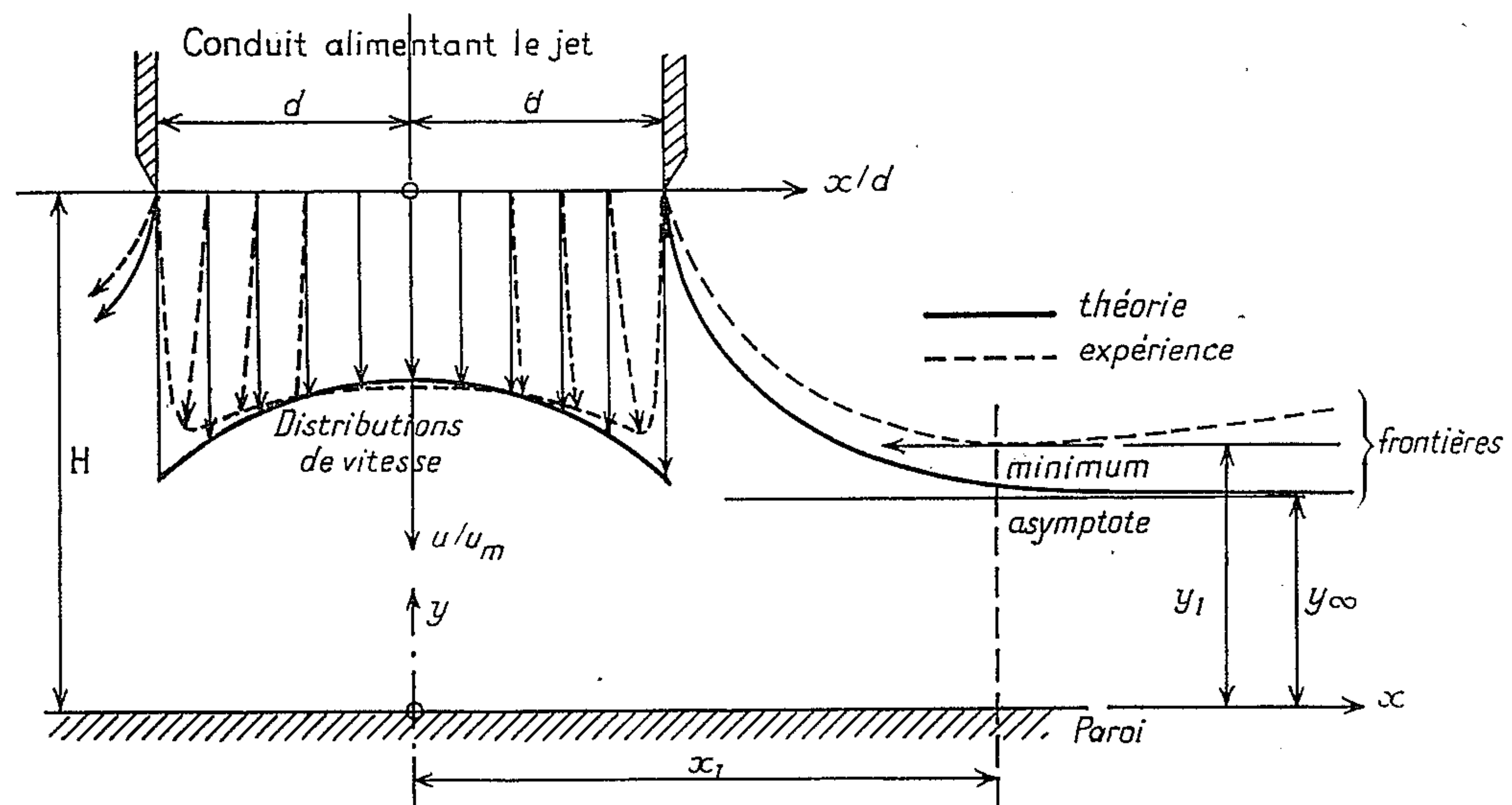


Fig. 1.

2° De plus, l'ordonnée expérimentale y_1 est toujours notablement supérieure à la distance asymptotique théorique y_∞. En effet, la valeur de y_∞ est déterminée par la grandeur de la vitesse théorique le long de la fron-

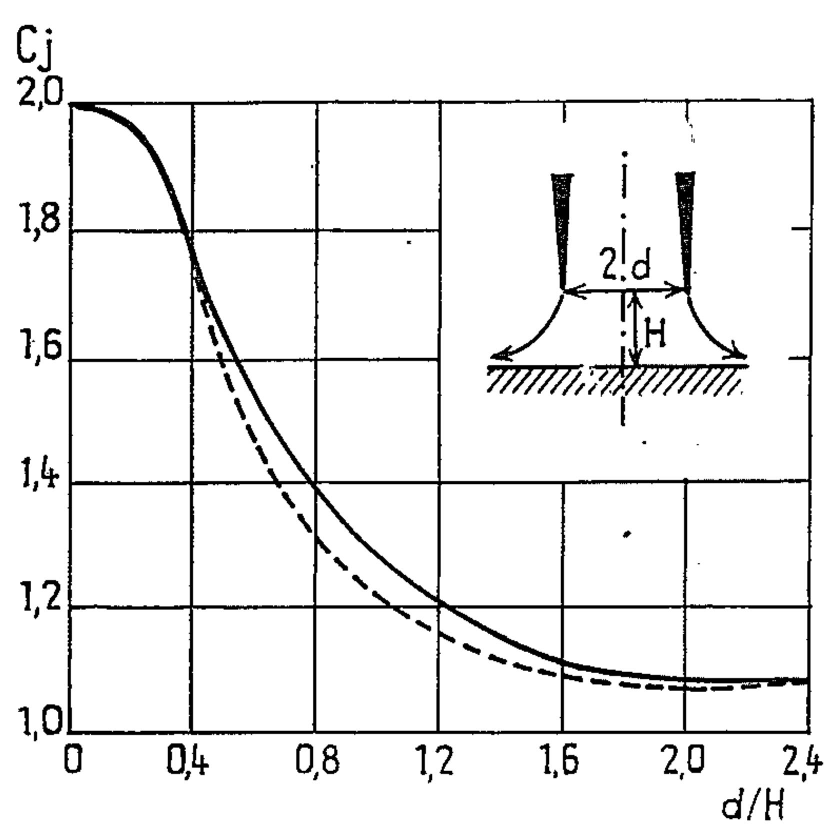


Fig. 2.

tière isobare-isovitesse du jet. Or, par suite de l'existence d'une couche limite dans le tuyau alimentant le jet, la vitesse maximale dans la section de sortie est réalisée *à l'intérieur du jet*, et n'atteint qu'une valeur nettement inférieure à celle que la théorie prévoit réalisée *sur la frontière même.*

3° Le coefficient de réaction c_j du jet, qui mesure l'accroissement de sustentation dû à l'interaction du jet avec la paroi, est toujours inférieur à sa valeur théorique, pour toutes les valeurs du paramètre réduit d/H, caractérisant l'altitude de la section de sortie (*fig.* 2).

(*) Séance du 18 janvier 1965.

(1) G. Birkhoff et E. H. Zarantonello, *Jets, wakes and cavities* (*Applied Mathematics and Mechanics* 2).

(2) T. Strand, *Inviscid. Incompressible Flow Theory of Static Two-Dimensional Solid Jets in Proximity to the Ground* (*Journal of the Aeronautical Sciences*, 29, n° 2, février 1962).

(*E. N. S. E. M.*, 2, *rue de la Citadelle, Nancy, Meurthe-et-Moselle*
et *Laboratoire de Thermodynamique,*
Collège Scientifique Universitaire d'Orléans,
Château de la Source, par Olivet, Loiret.)

MAGNÉTOHYDRODYNAMIQUE. — *Étude de l'écoulement magnétohydrodynamique d'un métal liquide entre deux cylindres coaxiaux conducteurs.* Note (*) de MM. **Jean Lucidarme** et **Christian Rioux**, transmise par M. Louis Néel.

Le dispositif permet d'étudier le comportement d'une veine fluide sous haute pression constituée par un métal liquide conducteur compris entre deux cylindres coaxiaux en présence d'un champ magnétique parallèle aux génératrices, le cylindre intérieur étant animé d'une vitesse de rotation élevée. Les auteurs se proposent en particulier de déterminer la valeur du frottement en fonction des variables vitesse, pression, champ magnétique.

En vue de préciser le comportement de métaux liquides dans certaines machines électrotechniques du type unipolaire, nous avons été amenés à construire un appareillage expérimental destiné à étudier le mouvement d'un fluide visqueux incompressible et conducteur entre deux cylindres coaxiaux conducteurs en régime turbulent; en présence d'un champ magnétique axial; le cylindre intérieur étant animé d'un mouvement de rotation.

Dispositif expérimental. — L'ensemble expérimental est constitué par plusieurs éléments (*fig.*).

1° Un ensemble de deux bobines B_1 et B_2 créant dans la zone de la veine fluide V un champ magnétique sensiblement uniforme et parallèle à leur axe commun.

2° Un volant animé d'une grande vitesse de rotation. Afin d'obtenir tout à la fois dans la zone V un champ magnétique uniforme et une large plage d'expérimentation (vitesse périphérique variant de 0 à 300 m/s) le rotor doit être constitué par un matériau à la fois conducteur, non magnétique et très résistant mécaniquement, nous avons choisi l'alliage bronze-béryllium. De plus nous lui avons donné une forme d'égale contrainte qui lui permet de supporter les vitesses de rotation demandées.

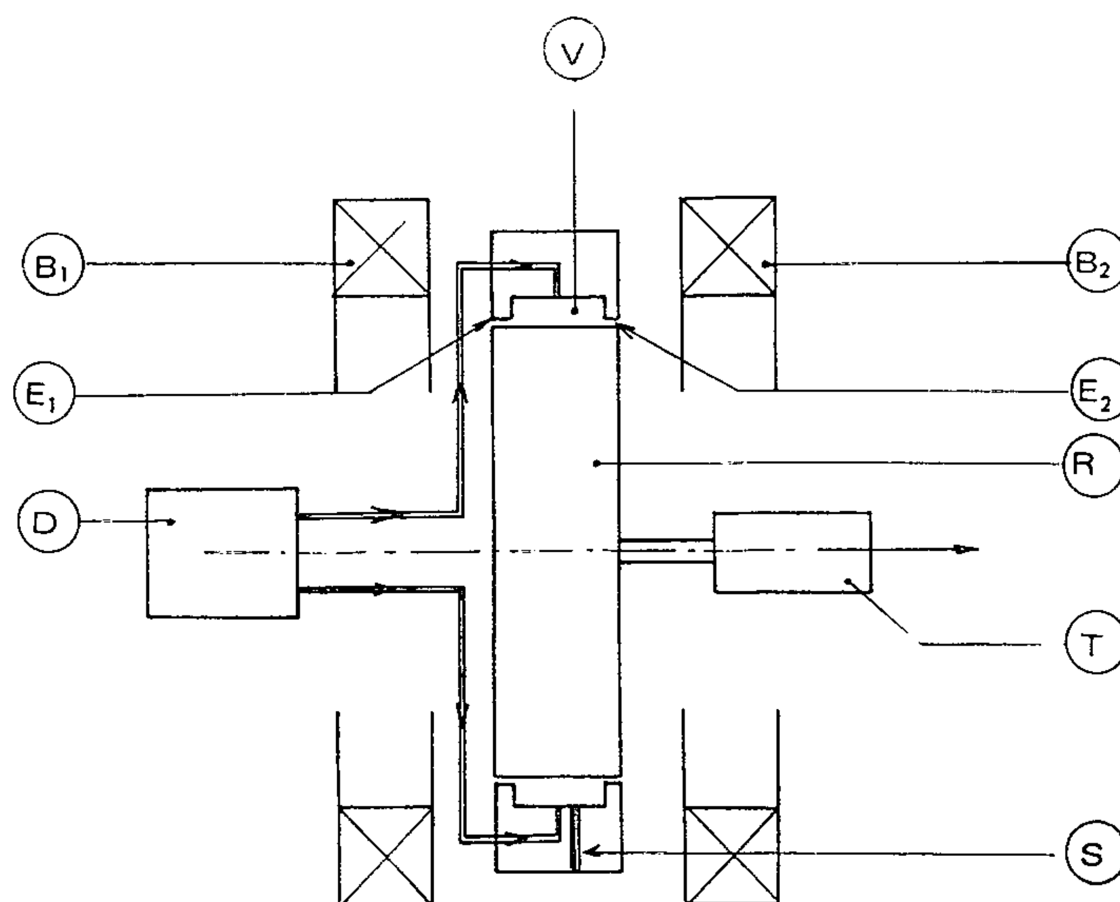
3° Un dispositif assure une arrivée périphérique régulière du mercure dans un intervalle rotor-stator variant de 2 à 10 mm; la largeur de la veine fluide pouvant également varier de 10 à 30 mm. Afin d'assurer un remplissage complet de l'intervalle et éviter les phénomènes de cavitation, une haute pression est nécessaire : le dispositif d'amenée du mercure peut la faire varier dans les limites de 1 à 100 kg/cm². Pour maintenir cette pression dans l'intervalle, des étranglements en bout de veine ont été placés car il est hors de question d'utiliser des joints tournant à ces vitesses périphériques.

Le reste du dispositif est constitué par des appareils de mesure :

— un tachymètre branché sur l'arbre du rotor permettant la mesure instantanée de la vitesse de rotation;

— un ensemble de sondes dont le but est d'étudier les variations de la couche limite de la veine de fluide.

FONCTIONNEMENT. — Le volant de moment d'inertie élevé est lancé progressivement à grande vitesse à l'aide d'un moteur de faible puissance. Après avoir découplé le moteur du volant, on injecte brutalement le mercure dans l'intervalle séparant les deux cylindres coaxiaux. Le couple de freinage dû au frottement magnétohydrodynamique du mercure est déterminé par la mesure de la loi de ralentissement du volant.



B_1-B_2, bobines créant le champ magnétique; V, veine fluide; D, dispositif d'injection; E_1-E_2, étranglements; R, rotor; T, tachymètre; S, sondes.

Les puissances mises en jeu et la méthode de mesure employée obligent à travailler en régime pulsé. Cependant le temps de fonctionnement est suffisamment long pour qu'on puisse négliger les phénomènes transitoires et considérer le régime d'écoulement permanent.

Les résultats de mesure du couple de frottement du mercure sur le rotor lorsqu'on fait varier les conditions magnétohydrodynamiques de l'écoulement seront publiés prochainement.

(*) Séance du 1er février 1965.

(*Laboratoire de Physique des Plasmas, Faculté des Sciences*, B. P. n° 2, *Orsay, Seine-et-Oise.*)

HYDRAULIQUE. — *Conditions de similitude des modèles de déversoir fusible.* Note (*) de M. **Fuat Şentürk**, transmise par M. Léopold Escande.

Ces conditions de similitude sont dérivées des considérations suivantes :

1. Le nombre de Reynolds relatif au grain n'est pas un invariant du mouvement

(1) $$K_{\frac{U_*D}{\nu}} = a,$$

avec U_*, vitesse de cisaillement; D, diamètre caractéristique du matériau en mouvemant; ν, viscosité cinématique; a, une constante; $K_{U_*D/\nu} = (U_*D/\nu)_{\text{Nature}}/(U_*D/\nu)_{\text{Modèle}}$. On se place, d'autre part, dans la région où $U_*D/\nu > 68$.

2. Le nombre de Froude n'est pas un invariant du mouvement [1]

(2) $$K_{S_F} = a^{\frac{1-2m}{6}} \quad \text{pour} \quad K_{\varpi'} = \text{Cte},$$

(3) $$K_{S_F} = a^{\frac{1+2m}{2}} \quad \text{pour} \quad K_D = \text{Cte},$$

avec S_F, nombre de Froude; m, un paramètre dépendant de la nature du matériau en mouvement; ϖ', le poids spécifique du matériau en mouvement.

3. La distorsion géométrique n'est pas admise

(4) $$K_j = \frac{K_h}{K_\lambda} = 1.$$

4. Le critère du début de charriage est respecté

(5) $$K_{\frac{\tau_0}{\varpi'_D}} = 1,$$

(6) $$K_{\frac{U_*D}{\nu}} = a,$$

avec τ_0, tension de cisaillement.

5. La résistance des fonds au mouvement liquide peut être définie par une formule du type monome

(7) $$\frac{U}{U_*} = C\left(\frac{h}{D}\right)^m.$$

On sait que

(8) $$\tau_0 = \varpi R j.$$

Mais comme il est très difficile de déterminer j, on préfère définir τ_0 par une formule plus générale et tenant compte de l'impulsion causée par la couche limite, soit

(9) $$\tau_0 = C_f \rho \frac{U^2}{2},$$

C_f étant un coefficient dépendant des pertes de charge. Le tableau I résume les conditions de similitude obtenues en partant des hypothèses précédentes. On y voit les relations qui définissent K_{S_F}, K_{τ_R}, K_D, $K_{\varpi'}$; K_{τ_R} étant l'échelle des transports solides, en fonction de $K_{\varpi'}$, et de K_D. La similitude n'existe point si l'on choisit $K_{\varpi'} = K_D = 1$; il faut qu'au moins une de ces échelles soient différentes de l'unité.

Une vérification expérimentale de ces conditions est faite sur deux modèles dont l'un joue le rôle de nature par rapport à l'autre, l'échelle géométrique étant $K_\lambda = 2$. On a pu ainsi déterminer la valeur de m expérimentalement; le tableau II résume les résultats obtenus.

TABLEAU I.

Le critère de début de charriage est valable :

$$-\frac{U_* D}{\nu} > 68, \qquad -K_{S_{R_*}} = a, \qquad K_{C_f} = 1, \qquad K_{S_F} = 1, \qquad -\frac{U}{U_*} = C\left(\frac{h}{D}\right)^m.$$

Définitions.		$K_{\varpi'}$: 1	$K_{\varpi'}$: $\neq 1$.	K_D : 1.	K_D : $\neq 1$.	Observations.
K_{S_F}, $a \neq 1$	Cas général	$a^{\frac{1-2m}{6}}$	$a^{\frac{1-2m}{6}}$	$a^{\frac{1+2m}{2}}$	$a^{\frac{1+2m}{2}}$	–
K_{S_F}, $a \neq 1$	Cas particulier	$K_\lambda^{\frac{1+2m}{18}}$	–	$K_\lambda^{\frac{1+2m}{2}}$	–	–
K_{S_F}	$a = 1$	$K_\lambda^{\frac{2m-1}{2}}$	–	$K_\lambda^{\frac{2m-1}{2}}$	–	–
K_{τ_R}	$a = 1$	K_λ^2	–	K_λ^2	–	–
K_{τ_R}	$a \neq 1$	$K_\lambda^{\frac{1+8m}{3}}$	–	$\frac{1}{K_\lambda}$	–	–
K_D		–	–	–	$a^{\frac{2}{3}}$	–
$K_{\varpi'}$		–	–	–	K_λ^2	–

TABLEAU II.

Vérification expérimentale des conditions de similitude.

	Nature du fond ($K_{\varpi'} = 1$). Sable.	Gravier fin.	Roche concassée.
m	1/4,3	1/6	1/6,6

On voit que m varie de 1/4,3 à 1/6,6 avec $m = 1/6$ pour les graviers fins. Or 1/6 est comme on sait le paramètre correspondant à celui déterminé par Manning pour les écoulements uniformes. Ce résultat est des plus intéressants. On peut donc adopter comme valeur moyenne de l'échelle des temps de transport

$$K_{\tau_R} = K^{\frac{3,1}{4}}. \tag{10}$$

Cette échelle dénote le temps de dégradation du déversoir. Comme $K_{S_F} \neq 1$,

on aura pour l'échelle des débits et des vitesses les expressions suivantes :

(11) $K_Q = K_\lambda^{\frac{23+m}{9}}$ et pour $m = \frac{1}{6}$: $K_Q = K_\lambda^{\frac{5}{1,94}}$;

(12) $K_U = K_\lambda^{\frac{5+m}{9}}$ et pour $m = \frac{1}{6}$: $K_U = K_\lambda^{\frac{1}{1,74}}$.

Il est, d'autre part, intéressant de voir les écarts de la loi de Froude et de K_D dans le cas où $K_{\varpi'} = 1$. En effet, les conditions dérivées de $K_D = 1$ ne correspondent pas aux résultats d'essais qui ont été faits en employant le même matériau dans les deux modèles. Le tableau III résume les résultats.

TABLEAU III.

$m = \frac{1}{6}$.

K.	K_D.	K_{S_F}.
5	1,05	1,05
5	1,13	1,13
10	1,18	1,18
20	1,25	1,25
30	1,29	1,29
40	1,31	1,31
50	1,34	1,34
100	1,41	1,41

Il est préférable de ne pas dépasser la limite $K_\lambda < 20$ afin qu'on puisse avoir

$$K_D = K_{S_F} < 1,25,$$

l'écart étant de 25 %.

(*) Séance du 1er février 1965.

(1) F. ŞENTÜRK, *Contribution à l'étude de la similitude des modèles à fond mobile* (*Thèse de Doctorat*, 1964).

(*Drastima Daïresi Banskanligi, Ankara, Turquie.*)

MÉCANIQUE CÉLESTE. — *Sur l'élimination des termes à courte période par la méthode de von Zeipel dans une théorie planétaire du premier ordre.* Note (*) de M. **Jean Meffroy**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Les termes à courte période d'une théorie planétaire du premier ordre sont éliminés à l'aide de la méthode de von Zeipel. On élimine successivement les termes à courte période qui proviennent de la partie indirecte F_{1i} de la fonction perturbatrice et ceux qui proviennent de sa partie principale F_{1p}. La présente Note concerne l'élimination des termes à courte période qui proviennent de F_{1i} lorsqu'on néglige les puissances des excentricités et de l'inclinaison mutuelle supérieures à la troisième.

1. *Hypothèses et notations.* — P_1, planète troublée rapportée au Soleil S; P_2, planète troublante rapportée au centre de gravité G de S et P_1; m_0, masse de S; σ, paramètre de l'ordre des masses de P_1 et P_2; $\beta_1\sigma$, masse de P_1; $\beta_2\sigma$, masse de P_2; β_1, β_2, coefficients numériques finis; k, constante d'attraction universelle; $r_1 = SP_1$; $r_2 = GP_2$; θ, angle des vecteurs $\overrightarrow{SP_1}$ et $\overrightarrow{GP_2}$.

On se borne à une théorie du premier ordre. F_0 et F_1 désignant respectivement l'ensemble des termes de l'hamiltonien F qui sont de degrés o et 1 par rapport à σ, on a

$$F_0 = 2^{-1}k^4 m_0^2 (\beta_1^3 L_1^{-2} + \beta_2^3 L_2^{-2}),$$

$$F_1 = \sigma\Big[-2^{-1}k^4 m_0 (\beta_1^4 L_1^{-2} + \beta_2^4 L_2^{-2}) + k^2\beta_1\beta_2\Big(-r_1 r_2^{-2}\cos\theta + r_2^{-1}(1 - 2r_1 r_2^{-1}\cos\theta + r_1^2 r_2^{-2})^{-\frac{1}{2}}\Big)\Big].$$

Les termes à courte période de F_1 proviennent de

$$F_{1i} = -\sigma k^2 \beta_1 \beta_2 r_1 r_2^{-2}\cos\theta$$

(partie indirecte de la fonction perturbatrice) et de

$$F_{1p} = \sigma k^2 \beta_1 \beta_2 r_2^{-1}(1 - 2r_1 r_2^{-1}\cos\theta + r_1^2 r_2^{-2})^{-\frac{1}{2}}$$

(partie principale de la fonction perturbatrice). La présente Note concerne l'élimination des termes à courte période qui proviennent de F_{1i}.

On néglige les puissances des excentricités et de l'inclinaison mutuelle supérieures à la troisième et l'on calcule F_{1i} à l'aide des opérateurs de Newcomb. On a

$$F_{1i} = \sum_{\substack{m,m'=0\\0\leq m+m'\leq 3}}^{3} \sum_{\substack{p,p'=-3\\-3\leq p+p'\leq 3}}^{3} {\sum_{q=-1}^{1}}' {\sum_{q'=-1}^{1}}' e_1^m e_2^{m'} \exp\sqrt{-1}\,(pl_1 + p'l_2 + q\lambda_1 + q'\lambda_2)\,\Pi_{p,p'}^{m,m'}\Lambda_{q,q'},$$

avec

$$\Lambda_{1,-1} = \Lambda_{-1,1} = 2^{-1}\alpha a_2^{-1}(1-\tau^2), \qquad \Lambda_{1,1} = \Lambda_{-1,-1} = 2^{-1}\alpha a_2^{-1}\tau^2$$
$$(\alpha = a_1 a_2^{-1},\ \tau = \sin 2^{-1} I),$$

I, inclinaison du plan de l'orbite osculatrice de P_1 sur le plan de l'orbite osculatrice de P_2, $\lambda_s = l_s + g_s$ $(s = 1, 2)$, les signes $\sum'$ signifiant qu'on ne considère pas la valeur $q = q' = 0$. Les $\Pi_{p,p'}^{m,m'}$, polynomes de degrés 0, 1, 2, 3 en D_1, q, q' sont les opérateurs de Newcomb. L'opérateur D_1 a pour expression $a_1(\partial/\partial a_1)$. Les entiers m, m', p, p' sont tels que $m = u + v$, $p = u - v$; $m' = u' + v'$, $p' = u' - v'$, u, v, u', v' étant des entiers positifs ou nuls.

2. *Méthode de von Zeipel.* — On fait sur les variables de Delaunay L_s, G_s, H_s, l_s, g_s, h_s $(s = 1, 2)$ un changement de variables canonique et l'on suppose que le nouvel hamiltonien F' est lié à l'ancien hamiltonien F par la relation

$$\begin{aligned} &F(L_1, G_1, H_1, L_2, G_2, H_2, l_1, g_1, h_1, l_2, g_2, h_2) \\ &\quad = F'(L'_1, G'_1, H'_1, L'_2, G'_2, H'_2, g'_1, h'_1, g'_2, h'_2). \end{aligned}$$

S_0 et S_1 étant l'ensemble des termes à courte période de la fonction déterminante qui sont respectivement de degrés 0 et 1 par rapport à σ, on suppose qu'on a

$$S_0 = L'_1 l_1 + L'_2 l_2 + G'_1 g_1 + G'_2 g_2 + H'_1 h_1 + H'_2 h_2.$$

S_1 est alors donné par l'équation aux dérivées partielles du premier ordre linéaire et à coefficients constants

$$\frac{\partial F_0}{\partial L'_1}\frac{\partial S_1}{\partial l_1} + \frac{\partial F_0}{\partial L'_2}\frac{\partial S_1}{\partial l_2} = -F_1^*, \tag{1}$$

où F_1^* est l'ensemble des termes à courte période de F_1. On réduit (1) à l'équation

$$\frac{\partial F_0}{\partial L'_1}\frac{\partial S_{1i}}{\partial l_1} + \frac{\partial F_0}{\partial L'_2}\frac{\partial S_{1i}}{\partial l_2} = -F_{1i}^*, \tag{2}$$

où F_{1i}^* est l'ensemble des termes à courte période de F_{1i}, S_{1i} l'ensemble des termes à courte période de S_1 qui proviennent de F_{1i}. On décompose (2) en autant d'équations aux dérivées partielles qu'il y a de termes dans F_{1i}^*. Chacune de ces équations est de la forme

$$A\frac{\partial S}{\partial l_1} + B\frac{\partial S}{\partial l_2} = C\cos(pl_1 + ql_2 + \gamma) \qquad (p, q, \text{ entiers relatifs})$$

et l'on en considère la solution particulière

$$S = C(Ap + Bq)^{-1}\sin(pl_1 + ql_2 + \gamma),$$

avec $Ap + Bq \neq 0$. A, B, C, γ ont respectivement pour valeurs $\beta_1^3 L_2'^3$, $\beta_2^3 L_1'^3$, $\sigma\beta_1\beta_2^3 m_0^{-1} L'_2 L_1'^3 \alpha P$, $yg_1 + zg_2$, y et z étant des entiers relatifs et P un polynome de degré inférieur ou égal à 3 par rapport aux excentricités e'_s $(s = 1, 2)$ et par rapport à l'inclinaison mutuelle I. On a

$$L'_1 \sim k\beta_1\sqrt{a'_1 m_0}, \qquad L'_2 \sim k\beta_2\sqrt{a'_2 m_0}.$$

S_{1i} est une somme de 24 termes. Les seules valeurs de y et z sont ± 1. Pour quatre de ces 24 termes, on a $y = z = 1$.

3. *Élimination des termes à courte période.* — *a.* On a

$$\left.\begin{aligned} L_s &= L'_s + \frac{\partial S_{1i}}{\partial l_s}, & l_s &= l'_s - \frac{\partial S_{1i}}{\partial L'_s} \\ G_s &= G'_s + \frac{\partial S_{1i}}{\partial g_s}, & g_s &= g'_s - \frac{\partial S_{1i}}{\partial G'_s} \\ H_s &= H'_s + \frac{\partial S_{1i}}{\partial h_s}, & h_s &= h'_s - \frac{\partial S_{1i}}{\partial H'_s} \end{aligned}\right\} \quad (s = 1, 2),$$

avec $\partial S_{1i}/\partial h_s = 0$ $(s = 1, 2)$ et $\partial S_{1i}/\partial H'_2 = 0$.

λ désignant une des neuf variables de Delaunay L'_s, G'_s, H'_1, l_s, g_s $(s = 1, 2)$, posons $\partial S_{1i}/\partial\lambda = (\lambda)_i$.

$(L'_1)_i$, $(G'_1)_i$, $(H'_1)_i$ contiennent $\sigma\beta_2 m_0^{-1}\alpha^2$ en facteur; $(L'_2)_i$, $(G'_2)_i$ contiennent $\sigma\beta_1 m_0^{-1}\alpha^{5/2}$ en facteur. $(l_1)_i$, $(g_1)_i$, $(l_2)_i$, $(g_2)_i$ comprennent respectivement 19, 24, 24, 24 termes. $(L'_1)_i$, $(G'_1)_i$, $(H'_1)_i$, $(L'_2)_i$, $(G'_2)_i$ comprennent respectivement 24, 20, 8, 24, 17 termes. Un petit diviseur en e'_1 à la puissance 1 figure dans dix des 24 termes de $(L'_1)_i$ et il figure changé de signe dans les dix termes correspondants de $(G'_1)_i$. De même, un petit diviseur en e'_2 à la puissance 1 figure dans six des 24 termes de $(L'_2)_i$ et il figure changé de signe dans les six termes correspondants de $(G'_2)_i$. Les coordonnées cartésiennes de P_s, qui ne dépendent de l_s et g_s que par l'intermédiaire de la somme $l_s + g_s$ $(s = 1, 2)$ ne renferment donc, au premier ordre et dans les hypothèses où nous nous sommes placé, aucun petit diviseur provenant de F_{1i}.

b. On a

$$(3) \qquad \left\{\begin{aligned} \frac{dL'_s}{dt} &= \frac{\partial F'_{1i}}{\partial l'_s} = 0, & \frac{dl'_s}{dt} &= -\frac{\partial F'_{1i}}{\partial L'_s} \\ \frac{dG'_s}{dt} &= \frac{\partial F'_{1i}}{\partial g'_s}, & \frac{dg'_s}{dt} &= -\frac{\partial F'_{1i}}{\partial G'_s} \\ \frac{dH'_s}{dt} &= \frac{\partial F'_{1i}}{\partial h'_s}, & \frac{dh'_s}{dt} &= -\frac{\partial F'_{1i}}{\partial H'_s} \end{aligned}\right\} \quad (s = 1, 2).$$

L'ensemble des termes de F_{1i} qui ne sont pas à courte période a pour expression

$$\begin{aligned} -\sigma k^2\beta_1\beta_2\big(&e_1 e_2 \exp\sqrt{-1}\,(-g_1 - g_2)\,\Pi^{1;\,1}_{1;\,1}\,2^{-1}\alpha a_2^{-1}\tau^2 \\ &+ e_1 e_2 \exp\sqrt{-1}\,(-g_1 + g_2)\,\Pi^{1;\,1}_{1,\,-1}\,2^{-1}\alpha a_2^{-1}(1 - \tau^2) \\ &+ e_1 e_2 \exp\sqrt{-1}\,(g_1 - g_2)\,\Pi^{1;\,1}_{-1,\,1}\,2^{-1}\alpha a_2^{-1}(1 - \tau^2) \\ &+ e_1 e_2 \exp\sqrt{-1}\,(g_1 + g_2)\,\Pi^{1;\,1}_{-1,\,-1}\,2^{-1}\alpha a_2^{-1}\tau^2\big), \end{aligned}$$

avec $\Pi^{1,\,1}_{\pm 1,\,\mp 1} = 2^{-1} - 2^{-2}\,D_1 - 2^{-2}\,D_1^2$. Il est nul car $\Pi^{1,\,1}_{\pm 1,\,\pm 1}\,(\alpha a_2^{-1}) = 0$ ainsi qu'il résulte de l'égalité $D_1(\alpha a_2^{-1}) = \alpha a_2^{-1}$.

Les égalités $\overline{F}_1 = \overline{F}'_1$, $\widetilde{F}_1 = \widetilde{F}'_1$, où $\overline{F}_1$ et $\widetilde{F}_1$ sont respectivement l'ensemble des termes à longue période et l'ensemble des termes séculaires de F_1 montrent alors que $F'_{1i} = 0$. Il résulte alors de (3) que les nouvelles variables de Delaunay L'_s, G'_s, H'_s, l'_s, g'_s, h'_s $(s = 1, 2)$ relatives à F_{1i} sont constantes.

(*) Séance du 1er février 1965.

(8, *rue Eugène-Lisbonne, Montpellier, Hérault.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Sur les collisions dépolarisantes des raies stellaires.* Note (*) de M. **Henri Van Regemorter**, présentée par M. André Lallemand.

Il est possible d'estimer le taux de dépolarisation dû aux transitions induites par chocs avec les protons entre les sous-niveaux Zeeman. Application au cas de la transition interdite λ 5 3o3 de Fe XIV.

Au contraire de la plupart des raies de spectres stellaires certaines raies interdites de formation coronale, comme λ 5 3o3 de Fe XIV, sont polarisées (1). Dans tout calcul de polarisation, il est important de savoir estimer le taux de dépolarisation dû aux transitions induites entre sous-niveaux Zeeman par chocs d'électrons, de protons ou d'autres particules. Ces chocs dépolarisants égalisent les populations des sous-niveaux et détruisent la polarisation due à une population sélective de ces sous-niveaux peuplés par un rayonnement directif.

La transition λ 5 3o3, $p^{3/2}$ — $p^{1/2}$ de Fe XIV est dipolaire magnétique. Les sous-niveaux supérieurs de $J' = 3/2$ sont peuplés par excitation radiative à partir du fondamental. Tous les autres niveaux dans les conditions coronales sont peuplés par collisions ou par recombinaison à partir de niveaux supérieurs.

Soit un sous-niveau J′M′ du niveau supérieur. La probabilité de transition induite par choc entre J′M′ et les autres sous-niveaux J′M″ peut s'écrire

$$\frac{1}{\tau_d} = N_p \bar{v}_p \sum_{M'' \neq M'} Q_p (J'M' - J'M''). \tag{1}$$

En l'absence de champ magnétique, $\Delta E\,(J'M' - J'M'') = 0$. Si seul l'hydrogène est abondant, les chocs avec les protons sont les chocs les plus efficaces. N_p désigne le nombre de protons par centimètre cube. Q_p est la section efficace de diffusion inélastique des protons. La probabilité correspondant aux électrons est beaucoup plus faible. On peut montrer que

$$\frac{1}{\tau_d}\,(\text{protons}) = \frac{1}{\tau_d}\,(\text{électrons}) \sqrt{\frac{m_p}{m_e}},$$

où m_p et m_e sont les masses respectives du proton et de l'électron.

La dépolarisation de la transition J′ — J sera effective si la probabilité τ_d^{-1} est plus grande que la probabilité de diffusion spontanée cohérente τ^{-1},

$$\frac{1}{\tau} = \sum_{M} A\,(J'M' \to JM). \tag{2}$$

La polarisation résultante s'exprimera en fonction de la polarisation P_0 en l'absence de choc et du rapport τ/τ_d :

$$P = P_0 \left[1 + \alpha \frac{\tau}{\tau_d}\right]^{-1}. \tag{3}$$

Réciproquement, la mesure de la dépolarisation en fonction de N_p doit nous permettre de déterminer les sections efficaces $Q_p(J'M'—J'M'')$ ainsi que la section quadrupolaire $Q_p(J'—J')$.

Si $N_e = N_p$ on peut ainsi avoir une information sur la section de diffusion élastique d'électrons par l'atome dans le niveau J' en multipliant $Q_p(J'—J')$ par m_e/m_p.

Aux collisions dépolarisantes, il faut ajouter les collisions déphasantes de probabilité

$$\frac{1}{\tau_{\text{déph}}} = N_p \bar{v}_p Q_p (J'M' - J'M'). \tag{4}$$

Celles-ci n'entraînent aucune dépolarisation puisqu'elles n'affectent pas les populations. Elles seront un facteur d'incohérence dans la diffusion et affecteront la largeur de la raie, dans la limite où l'approximation des impacts peut être appliquée à la théorie de la largeur.

Toutes ces collisions avec protons et électrons affectent la diffusion et font que celle-ci est incohérente. Les collisions désexcitatrices J' — J ou excitatrices de niveaux supérieurs J'' n'affectent pas la polarisation car elles provoquent une diminution égale des populations des sous-niveaux de J' (2).

La probabilité τ^{-1} s'obtient aisément pour un dipôle magnétique $p^{3/2} — p^{1/2}$:

$$\sum_{M''} A(J'M' - JM'') = A(J' - J) = 60\ \text{s}^{-1}. \tag{5}$$

Les sections efficaces seront estimées d'après la théorie semi-classique de l'excitation coulombienne utilisée en Physique nucléaire. Pour l'excitation d'un ion positif comme Fe XIV par protons, nous pourrons utiliser directement les formules données dans le cas des champs répulsifs par Alder, Bohr et coll. (3). Aux fortes énergies cinétiques dans la couronne ($T = 10^6\,K$) ces formules donnent sans doute une estimation correcte des sections efficaces, car elles tiennent compte correctement des interactions à longue portée. On trouve

$$Q(J'M' - J'M'') = \frac{m_p}{m_e} \frac{I_H}{W} a^{-2} \frac{15}{8\pi} S_2(J'M' - J'M'') f_2(\xi = 0)\, a_0^2, \tag{6}$$

en fonction de la « force de transition » quadrupolaire telle qu'elle est définie dans Condon et Shortley. On utilisera les propriétés

$$\sum_{M''} S_2(J'M' - J'M'') = \frac{1}{2J' + 1} S_2(J'J')$$

avec la définition

$$S_2(J'J') = \frac{2}{3} \sum_{M'M''\mu} |\langle n'J'M' | C_{2\mu} r^2 | n'J'M'' \rangle|^2 e^2,$$

en unités atomiques dans la formule (6).

. . . .

On trouve aisément $S_2(3/2, 3/2) = 0,34$ et utilisant les tables de coefficient de couplage

$$\sum_{M'' \neq M'} S_2(J'M' - J'M'') = \frac{1}{5} S_2(J'J'), \qquad \text{avec} \qquad J' = \frac{3}{2}.$$

Dans la formule (6), $a = Z(I_H/W)$ est donné en unités atomiques. $I_H = me^2/2\hbar^2$ est l'énergie d'ionisation de l'hydrogène. $W = (1/2), m_p \bar{v}_p^2$ est l'énergie cinétique des protons. La charge de l'ion Z est ici égale à 13. Pour $\Delta E(J'M' - J'M'') = 0$ on a $\xi = 0$ et $f_2(0) = 0,895$ [3].

Dans les conditions coronales, $T = 10^6$ K et $N_p = 10^9$. Avec $W \simeq 80$ eV on trouve $\tau_d^{-1} = 1\ s^{-1}$, soit une probabilité de collisions dépolarisantes beaucoup plus faible que la probabilité de diffusion spontanée $\tau^{-1} = 60\ s^{-1}$.

Ainsi la transition λ 5303 de Fe XIV sera polarisée et l'observation loin du disque solaire mettra en évidence une polarisation qui est de l'ordre de sa valeur maximale $P = 3/7$. Ce phénomène est dû à la faible densité de la couronne, le rapport τ/τ_d variant comme $N_p T^{3/2}$. Ce même rapport croît rapidement quand Z diminue.

On peut faire un calcul analogue pour étudier la polarisation des raies permises des ions positifs, par exemple de leurs raies de résonance. Chaque fois que l'hydrogène est complètement ionisé, à assez haute température, les protons seront les plus efficaces dans le calcul du taux de dépolarisation. Mais la durée de vie τ étant cette fois de l'ordre de 10^{-8}, les densités nécessaires pour que la dépolarisation soit effective sont beaucoup plus grandes.

Pour $4s^{1/2} - 4p^{3/2}$ de Ca^+ on trouve que τ/τ_d est de l'ordre de $10^{-21} N_p T^{3/2}$.

Les observations de Redman [4] de la polarisation très faible de la transition de résonance du calcium neutre au bord du disque solaire où l'hydrogène est à l'état neutre a été interprété par Zanstra [5]. Pour avoir une estimation des chocs dépolarisants, Zanstra utilise la mesure de la largeur γ de la raie, confondant chocs dépolarisants et processus élargissant les ailes de la raie.

Au bord du disque solaire, les chocs dépolarisants avec les atomes neutres d'hydrogène sont les plus efficaces mais semblent insuffisants pour expliquer la faible polarisation mesurée par Redman qui peut aussi se comprendre par un manque d'excitation anisotrope par le rayonnement photosphérique. En effet, si τ^{-1} est de 2.10^8 et si le nombre d'atomes d'hydrogène est 2.10^{16} et leur vitesse moyenne $10^6\ cm.s^{-1}$ il faudrait des sections dépolarisantes de l'ordre de 10^{-14} pour que $\tau/\tau_d > 1$.

(*) Séance du 1er février 1965.

(1) P. CHARVIN, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1155.
(2) A. KASTLER, in *Topics in Radiofrequency Spectroscopy*, Academic Press, 1960.
(3) K. ALDER, A. BOHR, T. HUUS, B. MOTTELSON et A. WINTHER, *Rev. Mod. Phys.*, 28, 1956, p. 432.
(4) R. O. REDMAN, *Monthly Not. Royal Astron. Soc.*, 101, 1941, p. 266.
(5) H. ZANSTRA, *Monthly Not. Royal Astron. Soc.*, 101, 1941, p. 250 et 273.

(*Observatoire de Paris-Meudon, Seine-et-Oise.*)

MÉCANIQUE STATISTIQUE. — *Remarque sur l'expression de la conductivité électrique en théorie quantique.* Note (*) de MM. **Daniel Calecki** et **Jean Tavernier**, présentée par M. Alfred Kastler.

Appliquée à la méthode du « Gain moyen d'énergie », la théorie quantique des phénomènes de transport redonne, dans le cas particulier des phénomènes linéaires, la formule de Kubo pour le tenseur de conductivité électrique σ. Le formalisme utilisé permet de simplifier l'expression de σ par un calcul très direct, sans aucune hypothèse sur l'holomorphie des termes qu'elle contient et sur sa symétrie.

Le travail [1] donne l'expression générale de l'opérateur densité ρ décrivant l'état de régime d'un système soumis depuis l'instant $t = 0$ à l'action d'une force extérieure. Si H est l'hamiltonien du système et H_F l'hamiltonien associé à l'interaction entre le système et la force extérieure indépendante du temps :

$$\rho = \frac{\exp - \beta (H - \Delta H)}{\mathrm{Tr}\, e^{-\beta H}} \qquad \left(\beta = \frac{1}{kT}\right), \tag{1}$$

avec

$$\Delta H = \left[1 - \exp \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{0} dt\, H_F^{\star}(t) \right] (H). \tag{2}$$

L'opérateur $H_F^{\star}(t)$ se déduit de l'opérateur $H_F^{\star}$ par

$$H_F^{\star}(t) = e^{-\frac{H^{\star} t}{i\hbar}} H_F^{\star}\, e^{\frac{H^{\star} t}{i\hbar}}. \tag{3}$$

où $H^{\star}(A) = [H, A]$ quel que soit l'opérateur A.

Quand la force extérieure est un champ électrique $\vec{E}$, $H_F = q\vec{E}.\vec{r}$ ($q > 0$; $\vec{r}$, opérateur de position). Dans l'hypothèse où l'on se limite aux phénomènes linéaires en $\vec{E}$ on peut développer la formule (2) jusqu'au premier ordre :

$$\Delta^1 H = - q\vec{E} \int_{-\infty}^{0} dt\, \vec{V}(t). \tag{4}$$

Dans (4) $\vec{V}(t)$ est la représentation intermédiaire de l'opérateur vitesse $\vec{V}$

$$\vec{V}(t) = e^{-\frac{H^{\star} t}{i\hbar}} (\vec{V}). \tag{5}$$

Utilisons alors la relation

$$e^{(A+B)u} = e^{Au} \exp \int_{0}^{u} d\lambda\, e^{-\lambda A^{\star}}(B) \tag{6}$$

dans laquelle A et B sont des opérateurs et u un scalaire, pour développer (1) au premier ordre en $\vec{E}$; nous obtenons

$$\rho = \rho_0 \left[1 - q\vec{E} \int_{0}^{\beta} d\lambda \int_{-\infty}^{0} dt\, e^{\lambda H^{\star}} \left(\vec{V}(t) \right) \right], \tag{7}$$

avec

(8) $$\rho_0 = \frac{e^{-\beta H}}{\operatorname{Tr} e^{-\beta H}}.$$

La valeur moyenne de la densité de courant électrique associée à un électron dans un cristal de volume unité s'écrit :

(9) $$\langle \vec{\mathfrak{J}} \rangle = -q \operatorname{Tr} \rho \vec{V}.$$

Comme en l'absence de champ électrique, la densité de courant est nulle,

(10) $$-q \operatorname{Tr} \rho_0 \vec{V} = 0,$$

le tenseur de conductivité électrique prend la forme

(11) $$\sigma = q^2 \operatorname{Tr} \int_0^\beta d\lambda \int_{-\infty}^0 dt\, \rho_0\, e^{\lambda H^*}\big(\vec{V}(t)\big) \otimes \vec{V}.$$

La formule (11) n'est autre que la formule de Kubo.

Nous allons maintenant simplifier l'expression de σ en effectuant l'intégration sur la variable λ.

Tenons compte du fait que σ est un tenseur réel pour écrire

(12) $$\sigma = q^2 \operatorname{Tr} \int_0^\beta d\lambda \int_{-\infty}^0 dt\, \rho_0 \vec{V} \otimes e^{-\lambda H^*}\big(\vec{V}(t)\big).$$

Puis utilisons la propriété de la trace sur les permutations circulaires d'opérateurs

(13) $$\sigma = q^2 \operatorname{Tr} \int_0^\beta d\lambda \int_{-\infty}^0 dt\, \rho_0\, e^{\lambda H^*}\big(\vec{V}(-t)\big) \otimes \vec{V}.$$

En considérant (11) et (13), on peut écrire

(14) $$\sigma = q^2 \operatorname{Tr} \frac{1}{2} \int_0^\beta d\lambda \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_0\, e^{\lambda H^*}\big(\vec{V}(t)\big) \otimes \vec{V}.$$

Remarquons alors que :

(15) $$\int_0^\beta d\lambda\, e^{\lambda H^*} = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{\beta^{p+1}}{(p+1)!} H^{*p},$$

ce qui permet de séparer σ en une somme de deux termes :

(16) $$\sigma = q^2 \beta \operatorname{Tr} \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} dt\, \rho_0 \vec{V}(t) \otimes \vec{V} + q^2 \operatorname{Tr} \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \sum_{p=1}^{\infty} \rho_0 \frac{\beta^{p+1}}{(p+1)!} H^{*p}\big(\vec{V}(t)\big) \otimes \vec{V}.$$

Nous allons montrer que chaque terme de la série figurant au second membre est nul.

Pour cela, plaçons-nous dans la base des vecteurs propres de H dont on suppose le spectre de valeurs propres continu

$$(17)\qquad \begin{cases} H\,|\,\varepsilon\rangle = E\,|\,\varepsilon\rangle, \\ \langle\varepsilon\,|\,\varepsilon'\rangle = \delta(E-E'). \end{cases}$$

Dans ces conditions, il est aisé de vérifier que si B est un opérateur quelconque :

$$(18)\qquad \langle\varepsilon\,|\,H^{*p}(B)\,|\,\varepsilon'\rangle = (E-E')^{p}\langle\varepsilon\,|\,B\,|\,\varepsilon'\rangle.$$

Donc

$$(19)\qquad I_p = \operatorname{Tr}\frac{1}{2}\int_{-\infty}^{-\infty} dt\,\rho_0 H^{*p}\big(\vec{V}(t)\big)\otimes\vec{V}$$

$$= \int dE\int dE'\int_{-\infty}^{-\infty} dt\,\rho_0(E)\,(E-E')^{p}\Big\langle\varepsilon\Big|\vec{V}(t)\Big|\varepsilon'\Big\rangle\otimes\Big\langle\varepsilon'\Big|\vec{V}\Big|\varepsilon\Big\rangle,$$

or

$$(20)\qquad \Big\langle\varepsilon\Big|\vec{V}(t)\Big|\varepsilon'\Big\rangle = e^{-\frac{(E-E')t}{i\hbar}}\Big\langle\varepsilon\Big|\vec{V}\Big|\varepsilon'\Big\rangle$$

et

$$(21)\qquad \lim_{T\to\infty}\int_{-T}^{-T} dt\,e^{-\frac{(E-E')t}{i\hbar}} = 2\pi\hbar\,\delta(E-E').$$

En définitive,

$$(22)\qquad I_p = 2\pi\hbar\int dE\int dE'\,\rho_0(E)\,(E-E')^{p}\,\delta(E-E')\,\vec{V}_{\varepsilon\varepsilon'}\otimes\vec{V}_{\varepsilon'\varepsilon}$$

est identiquement nul quel que soit $p \geqq 1$ du fait de la présence du facteur $(E-E')^{p}$ et de la distribution $\delta(E-E')$.

La formule (15) se réduit donc finalement à

$$(23)\qquad \sigma = -q^{2}\operatorname{Tr}\frac{1}{2}\int_{-\infty}^{-\infty}\frac{\partial\rho_0}{\partial H}\vec{V}(t)\otimes\vec{V}$$

Remarquons que la formule (23) avait déjà été obtenue par E. Verboven [2] en utilisant deux transformations dans le plan complexe, l'hypothèse d'holomorphie de $e^{\lambda H^*}\big(\vec{V}(t)\big)$ dans la région $0 \leqq \operatorname{Im} t \leqq \beta$ et les propriétés de symétrie du tenseur σ.

Signalons enfin qu'un raisonnement encore plus rapide, mais nécessitant la démonstration de certaines propriétés des opérateurs H^*, conduit directement de la formule (14) à (23) : en effet, on peut définir l'opérateur δ_{H^*} qui, appliqué à tout opérateur B satisfait la relation

$$(24)\qquad \langle\varepsilon\,|\,\delta_{H^*}(B)\,|\,\varepsilon'\rangle = \delta(E-E')\,\langle\varepsilon\,|\,B\,|\,\varepsilon'\rangle.$$

Comme la limite

$$(25)\qquad \lim_{T\to\infty}\frac{1}{2\pi}\int_{-T}^{T} dt\,e^{iH^*t} = \delta_{H^*}.$$

On vérifie immédiatement que

(26) $$H^{*p}\delta_{H^*} \equiv 0 \quad \text{pour tout } p \geqq 1.$$

En revenant à l'expression (14), où figure $\vec{V}(t) = e^{-(H^* t/i\hbar)}(\vec{V})$ et en tenant compte du développement (15) et des relations (25) et (26), on aboutit directement à (23).

(*) Séance du 1er février 1965.

(1) J. Tavernier, *Théorie quantique de la méthode du gain moyen d'énergie* (7e *Congrès International, Physique des Semi-conducteurs*, Dunod, Paris, 1964).

(2) E. Verboven, *Ergodic Theories*, Academic Press, 1961; *Proceedings of the International School of Physics Enrico Fermi*, Varenna, Italy.

(*Laboratoire Central des Industries électriques, Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

RELATIVITÉ. — *Remarques sur l'observation de la contraction relativiste des longueurs.* Note (*) de M. S. KICHENASSAMY, présentée par M. Louis de Broglie.

Après avoir précisé l'origine de la contraction relativiste des longueurs, on examine d'un point de vue critique certains travaux récents sur l'observation directe de cette contraction.

1. Une des notions fondamentales de la Relativité restreinte est celle du système d'inertie [1]. Un tel système S est un système de référence dont l'espace associé peut être doué d'une structure d'espace euclidien et dont le temps est valable en tout point de cet espace. On peut donc imaginer qu'en tout point A de l'espace se trouve un observateur O_A équivalent à l'observateur O_0 à l'origine O, et muni comme lui d'horloges et de règles standard [1], les horloges ayant été mises à l'heure par rapport à celle en O au moyen d'un signal électromagnétique. Lorsque S est rapporté à un système de coordonnées cartésiennes x^α ($\alpha = 0, 1, 2, 3$), les coordonnées x^i_A ($i = 1, 2, 3$) des différents observateurs O_A sont *a priori* connues.

Le repérage par O_0 d'un événement E quelconque peut être envisagé comme s'effectuant de la manière suivante : l'observateur O_A situé au point (x^i_A) de l'espace où a lieu E, note l'instant x^0 d'observation de E et transmet cette information à O_0; O_0 en conclut que E a pour coordonnées (x^0, x^i_A). La durée de transmission de l'information n'entre pas en ligne de compte.

Pratiquement, ce mode de repérage fictif peut être remplacé par la donnée de quatre observateurs attribuant à chaque événement E quatre nombres distincts (y^α); les coordonnées (x^α) de E s'en déduisent, compte tenu du caractère pseudo-euclidien de l'espace-temps associé au système d'inertie et des positions relatives des quatre observateurs.

Il est maintenant aisé de voir que la contraction relativiste des longueurs (tout comme la dilatation des durées) résulte de ce mode de repérage faisant intervenir plus d'un observateur.

2. Étant donné deux systèmes d'inertie S et S′ munis d'horloges et de règles standard (S′ en translation uniforme de vitesse $\beta^i = \beta\delta^i_1$, par rapport à S et S en translation uniforme de vitesse $\beta^{i'} = -\beta\delta^{i'}_1$, par rapport à S′), les composantes Δx^α et $\Delta x^{\alpha'}$ du vecteur d'univers séparant deux événements E_1 et E_2 sont reliées par

$$(2.1)\qquad \begin{cases} \Delta x^{1'} = \dfrac{\Delta x^1 - \beta\Delta x^0}{\sqrt{1-\beta^2}}, \qquad \Delta x^{2'} = \Delta x^2, \qquad \Delta x^{3'} = \Delta x^3; \\ \Delta x^{0'} = \dfrac{\Delta x^0 - \beta\Delta x^1}{\sqrt{1-\beta^2}}. \end{cases}$$

On en déduit qu'une règle solidaire de S′, parallèle à la vitesse relative ($\Delta x^{i'} = \Delta x' \delta_1^{i'}$) et par suite de longueur $l' = \lambda' \delta x'$ (λ', unité de longueur standard liée à S′) se projette sur l'espace de S ($\Delta x^0 = 0$) suivant :

$$\Delta x = \Delta x' \sqrt{1 - \beta^2} \tag{2.2}$$

et a par suite par rapport à S, la longueur

$$l = \lambda \, \Delta x = \lambda' \, \Delta x' \sqrt{1 - \beta^2} = l' \sqrt{1 - \beta^2}, \tag{2.3}$$

les unités standard de longueur λ et λ' liées à S et S′ étant égales par définition.

La contraction relativiste des longueurs provient donc de ce que le même vecteur d'univers a des composantes différentes d'espace par rapport à S et S′, c'est-à-dire du mode de repérage.

3. Dès lors, le problème se pose de savoir si un observateur unique pourrait observer la contraction relative d'un objet dans la direction du mouvement; par exemple, pourrait-on observer l'aplatissement d'une sphère en mouvement, prévu par (2.3). Ce problème a fait l'objet de quelques travaux récents. Ceux-ci se classent en deux groupes ([2]), suivant qu'on adopte l'une ou l'autre des définitions suivantes de l'image observée :

A. L'image résulte de la sensibilisation à un instant donné, du récepteur (rétine ou plaque photographique) par un faisceau de rayons parallèles issus des divers points de l'objet et cheminant dans une direction perpendiculaire au plan du récepteur.

B. L'image est fournie par l'intersection de la sphère de vision centrée sur l'observateur O avec le cône engendré par les rayons lumineux issus de l'objet et arrivant simultanément en O.

4. La définition A est celle adoptée par J. L. Terrell ([3]) et par V. F. Weisskopf ([4]) qui a donné de ([3]) un commentaire lumineux. Cette définition permet de montrer que les images observées par S et S′ regardant dans une même direction sont les mêmes, sauf que pour l'observateur S en mouvement par rapport à l'objet solidaire de S′, cet objet semble avoir tourné d'un certain angle.

a. En effet, les rayons issus de l'objet et fournissant l'image appartiennent à un même 3-front d'onde décrit par l'équation invariante :

$$k_\alpha x^\alpha = 0, \qquad k_\alpha k^\alpha = 0. \tag{4.1}$$

Le 3-front d'onde passant par l'instant-point x^α est représenté de manière invariante par

$$k_\alpha \, \Delta x^\alpha = 0, \tag{4.2}$$

tandis que le 2-front d'onde passant par x^α (surface équiphase coïncidant avec le plan du récepteur) s'en déduit en posant

$$(a)\quad \Delta x^0 = 0 \qquad \text{ou} \qquad (b)\quad \Delta x^{0'} = 0, \tag{4.3}$$

suivant qu'on considère S ou S′; k^i et $k^{i'}$ déterminent respectivement les directions de propagation de l'onde par rapport à S et S′. (4.2) et (4.3)

montrent que les rayons sont constamment perpendiculaires au plan du récepteur. Il convient d'ajouter que l'image par rapport à S n'est pas la transformée de l'image par rapport à S', puisque (4.3 *a*) et (4.3 *b*) ne peuvent être simultanément vrais pour deux mêmes événements.

Quant à la distance orthogonale entre deux rayons voisins, telle qu'elle est fournie dans le plan du récepteur, elle est invariante : en effet, cette distance entre deux rayons passant par x^α et $x^\alpha + \Delta x^\alpha$ et appartenant à un même 3-front d'onde [Δx^α vérifiant (4.2)] est

$$d^2 = \eta_{\alpha\beta}(\Delta x^\alpha - k_\sigma \Delta x^\sigma k^\alpha)(\Delta x^\beta - k_\lambda \Delta x^\lambda k^\beta) = \eta_{\alpha\beta} \Delta x^\alpha \Delta x^\beta, \tag{4.4}$$

donc invariante.

Remarque. — La démonstration précédente de l'invariance des distances sur l'image suppose que les points envisagés appartiennent à un même 3-front d'onde et non à un même 2-front d'onde dépourvu de signification intrinsèque comme, semble-t-il, dans la démonstration de V. F. Weisskopf.

b. Si les images de l'objet par rapport à S et S' sont les mêmes en grandeur, les rayons issus de l'objet ne semblent cependant pas se propager dans la même direction par rapport à S et S', puisque les angles α et α' que font les directions de propagation de la lumière par rapport à S et S' avec la vitesse relative sont reliés entre eux par

$$\sin\alpha = \frac{\sin\alpha' \sqrt{1-\beta^2}}{1+\beta\cos\alpha'}. \tag{4.5}$$

L'image observée par rapport à S serait donc celle d'un observateur au repos observant un objet identique situé au même endroit mais ayant tourné d'un angle $\Delta\alpha = \alpha - \alpha'$, c'est-à-dire de l'angle d'aberration.

5. La définition B est celle adoptée par Mary L. Boas ([5]) et par R. Penrose ([6]).

a. Cas d'une sphère. — Une sphère $\mathfrak{S}'$ au repos par rapport à S' envoie simultanément vers l'observateur $O_{0'}$ des rayons arrivant simultanément en O' ($x^{0'} = 0$, $x^{i'} = 0$) et emplissant un cône circulaire droit C' dont les génératrices sont tangentes à la sphère $\mathfrak{S}'$. Si $a_{i'}$ sont les cosinus directeurs de l'axe de C' et k' le cosinus du demi-angle au sommet de C' on a

$$a_{i'} x^{i'} = \mathrm{k}' r' = -\mathrm{k}' x^{0'}, \qquad r' = \sqrt{\delta_{i'j'} x^{i'} x^{j'}} = -x^{0'} = \mathrm{Cte}, \tag{5.1}$$

où $x^{i'}$ sont les coordonnées des points de contact de $\mathfrak{S}'$ et de C', $x^{0'}$ le temps négatif où la lumière arrivant en O' est issue de $\mathfrak{S}'$. Ces points de contact se trouvent donc sur l'intersection de C' avec la sphère de vision Σ' centrée sur O' et de rayon $R' = -x^{0'} = \mathrm{Cte}$, et $O_{0'}$ voit de la sphère $\mathfrak{S}'$ un contour circulaire.

Par rapport à S, l'équation $r'^2 = (x^{0'})^2$ se transforme suivant $r^2 = (x^0)^2$ et le cône C' se transforme en le cône C d'équation

$$a_i x^i = -\mathrm{k}\, x^0 = \mathrm{k} r, \qquad r = \sqrt{\delta_{ij} x^i x^j} = -x^0, \tag{5.2}$$

avec

$$(5.3)\quad \begin{cases} a_1 = \dfrac{N(a_{1'} - \beta k')}{\sqrt{1-\beta^2}}, \qquad k = \dfrac{N(k' - \beta a_{1'})}{\sqrt{1-\beta^2}}, \\ a_2 = N a_{2'}, \qquad a_3 = N a_{3'}, \qquad N^2 \delta^{ij} a_i a_j = 1. \end{cases}$$

Mary L. Boas en conclut que la sphère $\mathcal{S}'$ présente également à O_0 un contour circulaire.

Or, contrairement à ce qui se passe par rapport à S′, x^0 n'est pas le même pour tout point x^i de $\mathcal{S}'$ considéré; les rayons qui arrivent simultanément en O à l'instant zéro ne sont pas par rapport à S, émis simultanément par $\mathcal{S}'$ et l'équation $r^2 = (x^0)^2$ ne représente plus une sphère de vision.

Il s'ensuit que le contour circulaire éventuellement observé par $O_0 \in S$ ne peut représenter que l'intersection de C avec une sphère de vision $\bar{\Sigma}$ centrée sur O et de rayon arbitraire.

Il convient d'ailleurs de remarquer que même si l'on ne tient pas compte du fait que la sphère de vision $\bar{\Sigma}$ est indéterminée, par rapport à S les rayons n'arrivent pas en phase sur le contour circulaire ci-dessus tout comme au point O, de telle sorte que l'observation d'un tel contour circulaire par rapport à S ne semble pas équivalente à l'observation de $\mathcal{S}'$ suivant un contour circulaire par rapport à S′.

b. Cas d'un segment de droite L′. — En considérant la trace laissée par les rayons issus de L′ sur les sphères de vision centrées sur O′ ou O, Mary L. Boas montre :

(i) que L′ apparaît de la même manière par rapport à S et S′, lorsque le plan (O′, L′) contient la vitesse relative;

(ii) que L′ apparaît courbé par rapport à S, lorsque la vitesse relative coupe le plan considéré ci-dessus.

6. Ainsi, lors de l'observation directe de la contraction relativiste des longueurs, la forme apparente de l'objet ne semble pas modifiée seulement si l'on adopte la définition A de l'image observée.

(*) Séance du 1er février 1965.

(1) S. Kichenassamy, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4521.

(2) Nous ne considérons pas ici la Note de R. Weinstein (*Amer. J. Phys.*, 28, 1960, p. 607) dont le but n'est pas de comparer l'observation au cours du mouvement avec celle au repos. Cette Note montre en effet que la contraction des longueurs est différente de celle prévue par (2.3) lorsque la mesure de la longueur par rapport à S correspond non pas à $\Delta x^0 = 0$ mais à $\Delta x^0 = c\tau$, τ étant la durée qui sépare l'émission des deux signaux lumineux issus des extrémités de la longueur à mesurer et arrivant simultanément au point d'observation.

(3) J. L. Terrell, *Phys. Rev.*, 116, 1959, p. 1041.

(4) V. F. Weisskopf, *Lectures on Theoretical Physics*, III, Boulder, 1960.

(5) Mary L. Boas, *Amer. J. Phys.*, 29, 1961, p. 253.

(6) R. Penrose, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 55, 1959, p. 137. Cette Note dont les idées directrices semblent être les mêmes que celles de (5) n'est pas suffisamment explicite pour se prêter à un examen critique.

(*Institut Henri Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

THERMODYNAMIQUE. — *Méthode pour l'étude expérimentale de l'émissivité d'un corps possédant une loi de rayonnement quelconque et rayonnant dans le visible et le proche infrarouge.* Note (*) de M. **Lucien Reingold**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'étude expérimentale de l'émissivité des corps possédant une loi de rayonnement quelconque, d'après les résultats de l'étude théorique précédemment publiée, comporte les mesures suivantes :

a. On effectue une mesure d'étalonnage (conditions d'émissivité à une température connue) sur deux longueurs d'onde λ_1 et λ_2.

b. On détermine les conditions d'émissivité du corps étudié, à une température quelconque, à partir de cet étalonnage, uniquement par mesure de ses températures de brillance sur les deux longueurs d'onde λ_1 et λ_2.

Si l'on mesure les flux d'énergie rayonnante au lieu des températures de brillance, la méthode expérimentale peut être appliquée dans le proche infrarouge jusqu'à des longueurs d'onde de 7 μ pour des températures maximales de l'ordre de 700°K.

1. L'étude théorique du rayonnement d'un corps (G), rayonnant suivant une loi quelconque, à une température vraie T_v°K, a fait l'objet d'une Note précédente, [1] dont les notations et résultats utilisés sont rappelés ci-dessous :

a. t_v, s_1 et s_2 sont les inverses de la température T_v et des températures de brillance S_1 et S_2, l'une (dans le bleu) sur la longueur d'onde λ_1, l'autre (dans le rouge) sur la longueur d'onde λ_2.

b. On a, de plus, défini :

$$\lambda = \frac{\lambda_2}{\lambda_1}, \tag{1}$$

$$n = \frac{n_2}{n_1} = \frac{L_{\text{nep}}\,\varepsilon_2}{L_{\text{nep}}\,\varepsilon_1}, \tag{2}$$

$$K = \lambda n. \tag{3}$$

ε_1 et ε_2 sont les pouvoirs émissifs relatifs du corps (G) à la température T_v sur les longueurs d'onde λ_1 et λ_2

$$s_2 - s_1 = s, \qquad ds_2 - ds_1 = ds;$$

$$\gamma_1 = \frac{2\lambda_1}{C_2}, \qquad \gamma_2 = \frac{2\lambda_2}{C_2}.$$

c. On rappelle les relations établies dans la Note précédente en utilisant ces notations :

$$\frac{s_2 - t_v}{s_1 - t_v} = K, \tag{4}$$

$$\gamma_2 n_2 - \gamma_1 n_1 = -2s, \tag{5}$$

$$\frac{dK}{K} = (K - 1)\left[\frac{ds}{s} - \frac{dn_2}{n_2}\right]. \tag{6}$$

d. En utilisant la relation (5) et les égalités (1) et (2), on calcule la valeur de :

$$n_2 = -\frac{2Ks}{\gamma_2(K-1)}. \tag{7}$$

2. La relation (6) écrite sous la forme

$$\frac{dK}{K} + (K-1)\frac{dn_2}{n_2} = (K-1)\frac{ds}{s}$$

permet de comparer les deux termes de la somme du premier membre; on remarque que le premier terme dK/K est petit, en valeur absolue, par rapport au second $(K-1)(dn_2)/(n_2)$.

a. D'après les égalités (2) et (3), dK représente la variation d'un rapport de deux facteurs variant dans le même sens, tandis que dn_2 représente la variation du seul numérateur de ce rapport.

b. K est un nombre de l'ordre de 2, tandis que n_2 est nécessairement un nombre inférieur à 1.

c. Il résulte de ce qui précède, qu'en première approximation, on peut écrire la relation (6) :

$$\frac{ds}{s} = \frac{dn_2}{n_2}. \tag{8}$$

Les résultats (6), (7) et (8) sont utilisés pour l'étude expérimentale de l'émissivité du corps (G).

3. La première partie de l'expérimentation consiste à mesurer les températures de brillance $(S_1)_0$ et $(S_2)_0$ du corps (G) porté à une température vraie $(T_v)_0$, également mesurée.

On peut donc calculer $(t_v)_0$, $(s_1)_0$, $(s_2)_0$ ainsi que :

$(K)_0$ au moyen de l'égalité (4),
$(n)_0$ » » (3),
$(n_2)_0$ et $(n_1)_0$ » » (7);

c'est une opération d'étalonnage.

4. A partir de cette opération, on peut déterminer expérimentalement les conditions d'émissivité du corps (G), porté à une température T_v non mesurable, en mesurant uniquement ses températures de brillance S_1 et S_2 sur les longueurs d'onde λ_1 et λ_2.

a. Les mesures de S_1 et S_2 permettent de calculer s_1 et s_2. La relation (8) donne une première valeur de dn_2/n_2 en calculant

$$s = (s_2)_0 - (s_1)_0, \qquad ds = s_2 - s_1 - [(s_2)_0 - (s_1)_0],$$

qui résultent respectivement, le premier de l'étalonnage et le second de l'étalonnage et des mesures pyrométriques.

b. Cette première valeur de dn_2/n_2 permet, par un calcul itératif, effectué au moyen des relations (6) et (7), de déterminer les valeurs respectives de K, dK/K, dn_2/n_2 satisfaisant à ces deux relations.

5. Ce qui précède concerne plus précisément le rayonnement dans le visible, c'est-à-dire dans le domaine de longueur d'onde tel que :

$$0,4\,\mu < \lambda_1 < \lambda_2 < 0,75\,\mu.$$

a. Les mêmes principes d'expérimentation sont applicables dans le domaine du proche infrarouge, sous réserve de remplacer la mesure de la température de brillance par la mesure d'un flux d'énergie rayonnante.

b. Pour déterminer le domaine de longueur d'onde expérimentalement utilisable il faut que soit admissible l'approximation consistant à remplacer, dans les calculs théoriques, la grandeur $[e^{C_2/\lambda T} - 1]$, expression exacte de la loi de Planck, par la grandeur $e^{C_2/\lambda T}$, expression simplifiée de la loi de Wien.

Cette condition se traduit par l'inégalité

$$e^{\frac{C_2}{\lambda T}} \leqq (1 + \varepsilon)\left[e^{\frac{C_2}{\lambda T}} - 1\right]. \tag{9}$$

ε est égal à l'approximation maximale admise.

c. Exemple numérique en admettant une tolérance maximale de 5 %. Dans ces conditions,

$$\varepsilon = 0,05, \qquad \frac{1+\varepsilon}{\varepsilon} = 21$$

et l'égalité (9) donne, en passant par les logarithmes :

$$\lambda,\ T \leqq 0,468.$$

On voit que l'étude théorique et les méthodes expérimentales d'étude du rayonnement exposées ci-dessus sont valables dans le proche infrarouge jusqu'à $\lambda = 3\,\mu$, si les températures ne sont pas supérieures à 1560°K et jusqu'à $\lambda = 7\,\mu$ si les températures n'excèdent pas 670°K, en admettant la tolérance maximale de 5 % sur chaque luminance. Il importe de remarquer que cette tolérance (de même signe) porte sur chacun des termes du rapport de deux luminances, et entraîne une approximation plus faible, en ce qui concerne la valeur du rapport lui-même.

(*) Séance du 1er février 1965.
(1) *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1111.

(*Laboratoire d'Énergétique*
de l'École Centrale des Arts et Manufactures,
5, rue de Citeaux, Paris, 12e.)

ACOUSTIQUE. — *Acoustique géométrique et focalisation.*

Note (*) de M. **Jean-Pierre Guiraud**, transmise par M. Maurice Roy.

1. L'étude du bruit balistique des avions supersoniques dans les conditions voisines de la focalisation conduit à examiner la réflexion d'une onde en N sur une caustique. Ce problème a été examiné et partiellement résolu dans [(1), (2)]. Nous examinons ici le comportement d'un train d'ondes de faible largeur à l'approche de la focalisation, dans le but de compléter l'étude précédente. L'atmosphère est supposée homogène en l'absence de perturbations, situation caractérisée par l'indice zéro, ce qui n'est pas une restriction essentielle pourvu que la largeur du train d'ondes soit très faible vis-à-vis de l'échelle de non homogénéité. Les notations p, ρ, $\mathbf{v}$ désignent des grandeurs usuelles non dimensionnalisées avec $\rho_0 c_0^2$, ρ_0, c_0; longueurs et temps sont adimensionnalisés avec une longueur de référence L et un temps de référence c_0^{-1}L. L'espace est repéré par des coordonnées curvilignes orthogonales x_1, x_2, x_3 telles que $x_3 = 0$ coïncide avec la caustique associée à l'onde acoustique, centrale, du train, la loi de propagation étant celle de l'atmosphère non perturbée, les rayons sonores correspondants étant tangents aux courbes $x_2 = x_3 = 0$. Le gaz est parfait et dépourvu de mécanismes dissipatifs.

2. Pour suivre le train d'ondes dans sa progression il est avantageux de poser

$$t = \tau, \qquad x_1 = s(\tau) + \xi, \qquad x_2 = \eta, \qquad x_3 = \zeta; \tag{1}$$

moyennant quoi, $\mathbf{x}$ étant un point générique de l'espace, on a

$$\begin{aligned} d\mathbf{x} = &\{(1+\zeta K_{11})\,\mathbf{e}_1 + \zeta K_{12}\,\mathbf{e}_2\}(d\tau + H_1\,d\xi) \\ &+ \{\zeta H_2 K_{12}\,\mathbf{e}_1 + H_2(1+\zeta K_{22})\,\mathbf{e}_2\}\,d\eta + \mathbf{e}_3\,d\zeta, \end{aligned} \tag{2}$$

ce qui définit H_1, H_2, K_{11}, K_{12}, K_{22}. L'écriture des équations du mouvement est extrêmement lourde, mais, dans le voisinage de la caustique, on est amené à poser

$$\left\{\begin{aligned} &\tau = \hat{\tau}, \qquad H_1\xi = \varepsilon\hat{\xi}, \qquad \eta = \hat{\eta}, \qquad \zeta = (2K_{11})^{-\frac{1}{3}}\varepsilon^{\frac{2}{3}}\hat{\zeta}; \\ &\mathbf{v} = \varepsilon^{\frac{5}{6}}\hat{u}\,\mathbf{e}_1 + \varepsilon^{\frac{3}{2}}\hat{v}\,\mathbf{e}_2 + \varepsilon^{\frac{7}{6}}(2K_{11})^{\frac{1}{3}}\hat{w}\,\mathbf{e}_3; \end{aligned}\right. \tag{3}$$

si ε est l'infiniment petit principal qui caractérise à la fois la largeur et l'intensité du train d'ondes hors focalisation. En utilisant (3) dans les équations du mouvement, on voit qu'il suffit de retenir des équations

dominantes très simplifiées dont nous n'écrivons ci-dessous que celles qui sont utiles pour la suite :

$$(4)\qquad \left\{\begin{aligned} &\frac{\partial\hat{w}}{\partial\hat{\xi}} - \hat{\zeta}\frac{\partial\hat{u}}{\partial\hat{\zeta}} + (\gamma+1)(2\mathrm{K}_{11})^{-\frac{2}{3}}\varepsilon^{\frac{1}{6}}\hat{u}\frac{\partial\hat{u}}{\partial\hat{\zeta}} = 0,\\ &\frac{\partial\hat{v}}{\partial\hat{\xi}} - \frac{\partial\hat{u}}{\partial\hat{\zeta}} + \mathrm{O}\left(\varepsilon^{\frac{3}{2}}\right) = 0,\\ &\frac{\partial\hat{u}-\hat{\rho}}{\partial\hat{\zeta}} = \mathrm{O}\left(\varepsilon^{\frac{2}{3}}\right) = \frac{\partial\hat{p}-\hat{u}}{\partial\hat{\zeta}}. \end{aligned}\right.$$

3. Si l'on admet que $\hat{u}$, $\hat{v}$, $\hat{w}$, $\hat{p}$, tendent vers des limites $\hat{u}_0$, ... lorsque $\varepsilon \to 0$, et si les dérivations permutent avec l'opération limite, l'on trouve que $\hat{u}_0$ doit satisfaire à l'équation de Tricomi :

$$(5)\qquad \frac{\partial^2\hat{u}_0}{\partial\hat{\zeta}^2} - \zeta\frac{\partial^2\hat{u}_0}{\partial\hat{\zeta}^2} = 0 \qquad (\hat{p}_0 = \hat{\rho}_0 = \hat{u}_0),$$

dont la solution suivante :

$$(6)\qquad \hat{u}_0 = \frac{1}{2^{\frac{1}{6}}\pi\mathrm{K}_{11}^{-\frac{1}{3}}|\hat{\zeta}|}\int_{-\infty}^{\infty} f(\hat{\xi}_0)\,\mathrm{G}^*\left(\frac{(\hat{\xi}-\hat{\xi}_0)^2}{\hat{\zeta}^3}\right)d\hat{\xi}_0,$$

s'identifie avec la solution obtenue dans ([1]) moyennant le changement

$$(7)\qquad \hat{x} = \hat{\xi} - \frac{2\sqrt{2}}{3}\mathrm{K}_{11}^{\frac{1}{2}}\hat{\zeta}^{\frac{3}{2}}, \qquad \mathrm{K}_{11}\hat{\sigma}^2 = 2\hat{\zeta},$$

pourvu que

$$(8)\qquad \overline{\Lambda} f(\hat{\xi}_0) = \frac{2\hat{\xi}_0 + \overline{\Lambda}}{\sqrt{\hat{\xi}_0 + \overline{\Lambda}}}\mathcal{Y}(\hat{\xi}_0 + \overline{\Lambda}) - \frac{2\hat{\xi}_0 - \overline{\Lambda}}{\sqrt{\hat{\xi}_0 - \overline{\Lambda}}}\mathcal{Y}(\hat{\xi}_0 - \overline{\Lambda}),$$

$\mathcal{Y}(t)$ désignant la fonction de Heaviside, et pourvu que

$$(9)\qquad \mathrm{G}^*(t) = \sum_k |\mathcal{U}_k(t)|,$$

si les $\mathcal{U}_k$ sont les racines réelles de

$$(10)\qquad (2\mathcal{U}+1)^2(\mathcal{U}-1) = 9t\mathcal{U}^3.$$

Plus généralement, avec f arbitraire, la solution (6) vérifie la relation suivante :

$$(11)\qquad \lim_{\substack{\hat{\sigma}\to\infty\\ \hat{x}\ \text{fixé}}} \sqrt{\hat{\sigma}}\,\hat{u}_0 = \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\hat{\xi}} \frac{f(\hat{\xi}_0)}{\sqrt{\hat{x}-\hat{\xi}_0}}\,d\hat{\xi}_0,$$

ce qui permet d'adapter (6) à un train d'ondes incident de signature arbitraire. La représentation (6) présente l'avantage, sur celle donnée dans ([1]), de conserver un sens du côté de la caustique qui n'est pas balayé

par les rayons sonores. Précisons que (8) correspond au cas d'un train incident dont la signature est celle d'un N.

4. L'équation de Tricomi tolère la présence de chocs acoustiques qui existent effectivement en $\hat{x} = \pm \overline{\Lambda}$, avec (8). Ces chocs acoustiques ne sont pas une bonne représentation des chocs réels et conduisent à une singularité en $|\hat{x} \mp \overline{\Lambda}|^{-1/6}$ sur la caustique elle-même, c'est-à-dire en $\hat{\zeta} = 0$. Cette singularité est présente dans la formule (16) de [1]. En fait, ce voisinage des chocs nécessite une étude séparée. Si le choc acoustique a lieu en $\hat{x} = \pm \overline{\Lambda}$ il faut poser

$$(12) \qquad \left\{ \begin{aligned} \xi &= \pm \overline{\Lambda} + 2^{-\frac{4}{5}} (\gamma + 1)^{\frac{6}{5}} K_{11}^{-\frac{2}{5}} \varepsilon^{\frac{1}{5}} \check{\xi}, \\ \zeta &= 2^{-\frac{13}{15}} (\gamma + 1)^{\frac{4}{5}} K_{11}^{-\frac{3}{5}} \varepsilon^{\frac{4}{5}} \check{\zeta}, \\ \mathbf{e}_1 . \mathbf{v} &= 2^{\frac{2}{15}} (\gamma + 1)^{-\frac{1}{5}} K_{11}^{\frac{2}{5}} \varepsilon^{-\frac{1}{5}} \check{u}, \end{aligned} \right.$$

ce qui conduit à l'équation

$$(13) \qquad \frac{\partial^2 \hat{u}}{\partial \hat{\xi}^2} - \frac{\partial}{\partial \hat{\zeta}} \left[\left(\zeta - \frac{\hat{u}}{2} \right) \frac{\partial \hat{u}}{\partial \hat{\zeta}} \right] = 0,$$

laquelle tolère des chocs avec la condition

$$(14) \qquad [\hat{u}] + \left(\frac{d\check{\zeta}}{d\check{\xi}} \right)^2 \left[\frac{\check{u}^2}{2} - \check{\zeta} \check{u} \right] = 0,$$

si $[f]$ désigne la discontinuité de f et si $d\hat{\zeta}/d\hat{\xi}$ est la pente du choc. Le raccord avec la solution du paragraphe précédent impose les conditions

$$(15) \qquad \lim_{|\check{\xi}| \to \infty} |\check{\xi}|^{\frac{1}{6}} \check{u}_0 = \mathrm{Cte},$$

la constante numérique n'étant pas la même pour $\check{\xi} \to -\infty$ et $\check{\xi} \to +\infty$; par ailleurs le raccord avec le choc de l'onde incidente impose

$$(16) \qquad \lim_{\check{\zeta} \to +\infty} \check{u}\left(\check{x} + \frac{2}{3} \check{\zeta}^{\frac{3}{2}}, \check{\zeta} \right) \check{\zeta}^{\frac{1}{4}} = 2^{\frac{1}{6}} \{ 1 - \tilde{\mathcal{Y}}(\check{x}) \}$$

s'il s'agit, par exemple du choc de tête de l'onde en N; enfin $\check{u}$ doit tendre vers zéro pour $\check{\zeta} \to -\infty$.

5. En admettant l'existence et l'unicité d'une solution bornée du problème formulé au paragraphe précédent, il vient la règle de similitude suivante :

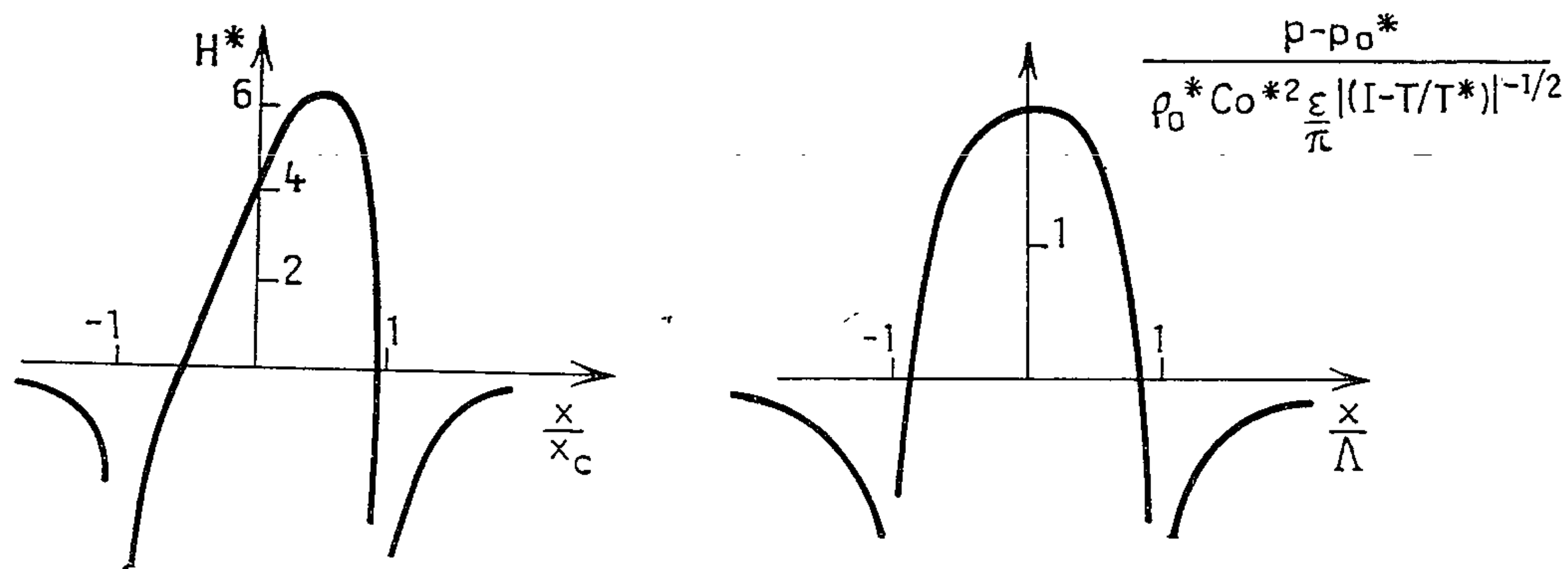
Supposons qu'à l'approche de la focalisation l'intensité du bruit balistique soit donné par $p - p_0^\star = \rho_0^\star c_0^{\star 2} \varepsilon (1 - T/T^\star)^{-1/2}$ *s'agissant de l'intensité des chocs,* T *étant la variable temporelle décrivant la propagation sur un rayon*

sonore, dont la valeur est T^* *à la focalisation, alors l'intensité maximale du bruit de focalisation est donnée par*

$$(17)\qquad \left(\frac{|p-p_0^*|}{\rho_0^* c_0^{*2}}\right)_{\text{Max}} = \text{Cte}\,(\gamma+1)^{-\frac{1}{3}}\left(\frac{R}{c_0^* T^*}\right)^{-\frac{2}{3}} \varepsilon^{\frac{4}{3}};$$

la constante ne dépend ni de l'avion, ni de l'atmosphère, ni de la trajectoire et R *désigne le rayon de courbure relatif de la caustique et du rayon sonore, évalué, dans un plan normal à la caustique.* Il convient de remarquer, en toute rigueur, que la règle ci-dessus, tout comme l'analyse qui précède, suppose que $\varepsilon^{1/3}$ et $\varepsilon^{1/6}$ sont assez petits et que cette condition est mal vérifiée dans la pratique, limitant ainsi la portée du résultat.

6. Erratum à la Note (¹). La figure 2 de la Note en question représente, par erreur, la fonction définie non pas par la formule (15), qui est exacte, de cette référence, mais par une autre fonction correspondant à la présence du signe — au lieu de + entre les intégrales. La figure en question, donnant la forme du signal sur la caustique, est à remplacer par la figure 1 *a* ci-dessous. Nous en profitons pour donner la forme du signal d'éloignement,



après passage par la caustique, sur la figure 1 *b*. Ce signal présente une singularité logarithmique en $x = \pm \Lambda$, Λ étant la largeur du N incident. On notera également que, dans la première équation (10) de la référence (¹), le second signe + doit être remplacé par un signe —.

(*) Séance du 11 janvier 1965.

(¹) J.-P. GUIRAUD, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5148.

(²) J.-P. GUIRAUD, *Bruit balistique et focalisation* (Communication présentée au *XIᵉ Congrès de Mécanique appliquée*, Munich, 30 août-5 septembre 1964, O.N.E.R.A., édition provisoire T. P. 149, 1964.

(*O.N.E.R.A., Châtillon-sous-Bagneux, Seine.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Couplage d'un plasma cylindrique à un guide d'onde.* Note (*) de MM. **Brian Grégory** et **Georges Mourier**, présentée par M. Maurice Ponte.

On calcule grâce à un schéma équivalent l'impédance présentée dans un guide d'onde par une colonne positive contenue dans un tube de verre perpendiculairement au champ électrique et excité autour de la résonance transversale électrostatique dipolaire. On compare les résultats théoriques et expérimentaux.

Le champ électrique du plasma étant dipolaire, on représente celui-ci (*fig.* 1) par deux conducteurs auxquels on attribue des charges et des tensions effectives définies au début à un coefficient près. En résolvant les équations du champ, on trouve les valeurs des charges sur les deux conducteurs vrais (les parois du guide) et des charges effectives. Avec les notations indiquées par la figure, on a

$$Q_1 = \Gamma_{11} V_1 + \Gamma_{12} V_2, \tag{1 a}$$

$$Q_2 = \Gamma_{21} V_1 + \Gamma_{22} V_2, \tag{1 b}$$

où Q_i est la charge effective totale sur le conducteur i (vrai ou effectif) dont la tension (vraie ou effective) est V_i. Les coefficients Γ_{ij} sont évalués en rendant successivement V_1 et V_2 nuls. Dans chaque cas on représente le potentiel pour une approximation dipolaire. On obtient la charge effective déposée sur les surfaces, qu'on affecte d'un coefficient arbitraire. Les deux coefficients utilisés sont ensuite évalués par les théorèmes d'énergie et de réciprocité. Lorsque $\operatorname{tg}(\pi a/b) \approx \pi a/b$, on a

$$\Gamma_{11} = 4\varepsilon_0 \pi \frac{a^2}{b^2}\left[\frac{a^2(\varepsilon-1)+c^2(\varepsilon+1)}{a^2(\varepsilon+1)+c^2(\varepsilon+1)}\right], \tag{2 a}$$

$$\Gamma_{21} = \Gamma_{12} = -8\varepsilon_0 \frac{a}{b}\left[\frac{2ac}{a^2(\varepsilon+1)+c^2(\varepsilon-1)}\right], \tag{2 b}$$

$$\Gamma_{22} = \frac{16\varepsilon_0}{\pi}\left[\frac{1}{2\varepsilon^2}\,\frac{a^2(\varepsilon+1)^2-c^2(\varepsilon-1)^2}{a^2(\varepsilon+1)+c^2(\varepsilon-1)}\right]. \tag{2 c}$$

Les termes entre crochets, ici et dans l'équation (7), donnent les contributions du tube de verre (constante diélectrique relative ε).

Dans le plasma on suppose que la densité continue d'électrons peut être décrite par une moyenne spatiale convenable. Avec un champ électrique uniforme, on identifie l'énergie cinétique des électrons à l'énergie magnétique d'une inductance dont la valeur est la suivante :

$$L = \frac{\pi}{4\omega_p^2 \varepsilon_0 \gamma^2}, \tag{3}$$

γ étant un facteur arbitraire.

De la même façon on tient compte des pertes par une résistance équivalente dont la valeur est

$$R = \frac{\pi \nu}{4 \omega_p^2 \varepsilon_0 \gamma^2}, \tag{4}$$

où ν est la fréquence de collision. (γ est évalué en écrivant que la tension équivalente du plasma est égale à la chute de tension à travers L et R. Ceci est très important pour fixer la nature de l'impédance ramenée dans le guide.)

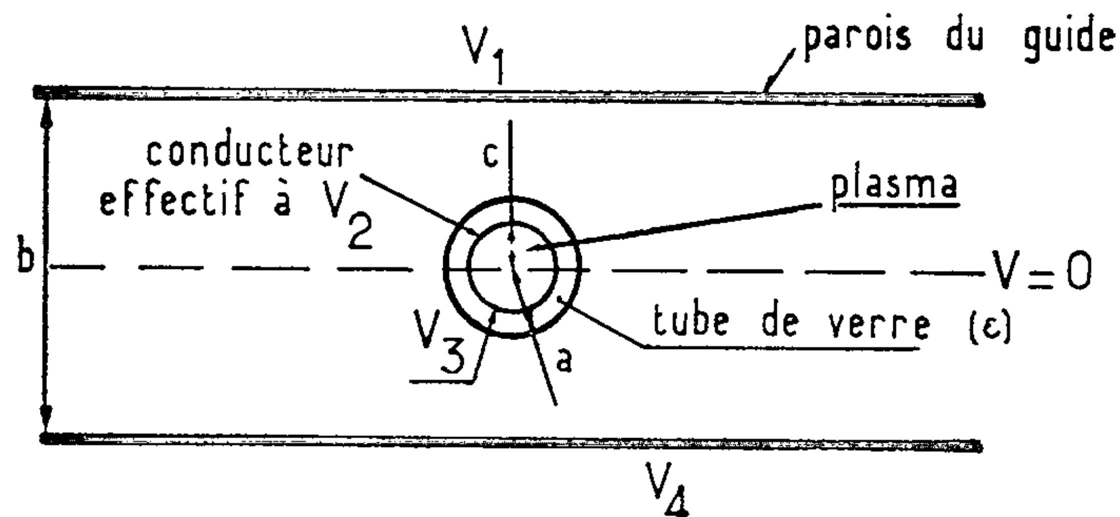


Fig. 1. — Schéma.

Pour le volume de chaque conducteur, l'équation de continuité s'écrit

$$\int \operatorname{div}(J_i + j\omega\varepsilon_0 E_i)\, dv = 0 \tag{5}$$

et, par suite, $I_1 = j\omega Q_1$ est le courant qui entre dans le conducteur 1. Pareillement $I_2 = -j\omega Q_2$ est le courant qui quitte le conducteur 2 par

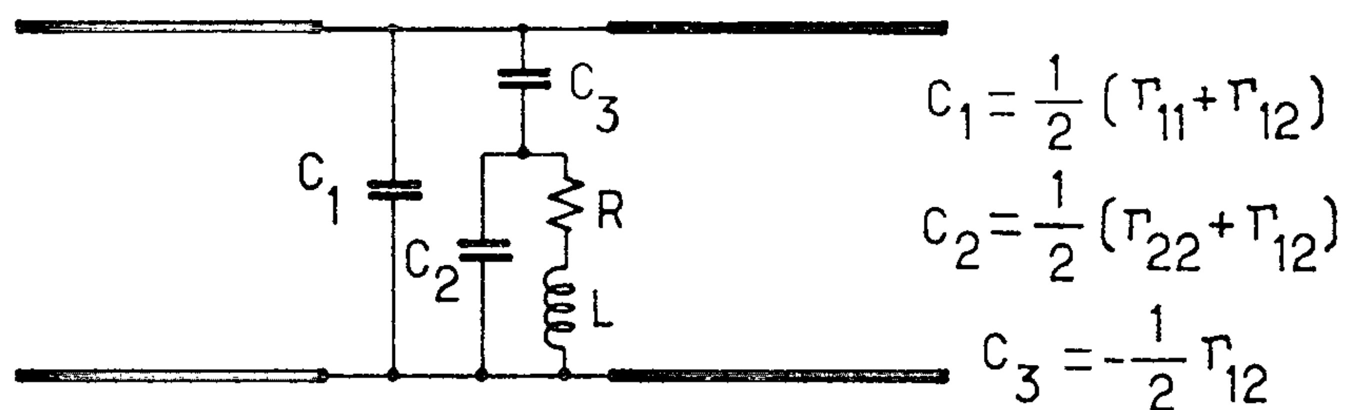


Fig. 2. — Circuit équivalent d'un plasma cylindrique dans un guide.

la self et la résistance vers l'équipotentielle zéro médiane. Ceci nous permet d'écrire une admittance I_1/V_1 dont la valeur normalisée est

$$Y_n = j\frac{Z_0 d\omega}{4}\left\{\Gamma_{11} - \Gamma_{22}\left(\frac{\Gamma_{12}}{\Gamma_{22}}\right)^2 \frac{\frac{1}{\sqrt{i_n}} - \frac{j}{Q}}{\left(\frac{1}{\sqrt{i_n}} - \sqrt{i_n}\right) - \frac{j}{Q}}\right\}. \tag{6}$$

Ici Z_0 est l'impédance caractéristique du guide, ω est la fréquence de l'onde, $i_n = i/i_0 = \omega_0^2/\omega^2$ est le courant normalisé par rapport au courant

de résonance i_0 [comme dans les expériences des autres chercheurs [(1) à (4)] on fait varier le courant de la décharge au lieu de la fréquence de l'onde] Q est le coefficient de surtension défini par le rapport $\omega L/R = \omega/\nu$ et d est la largeur du guide. Afin de tenir compte de la variation sinusoïdale du

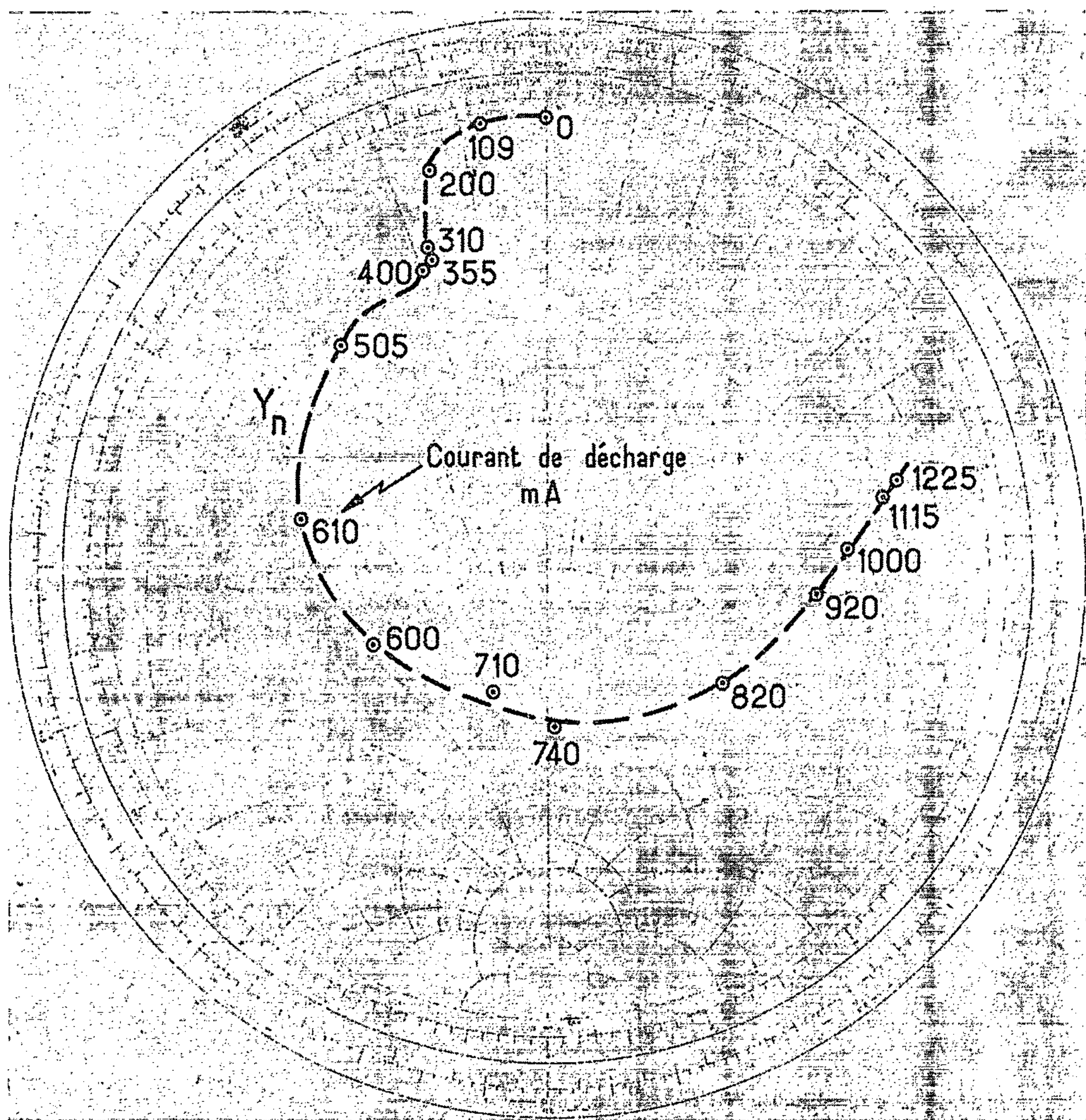


Fig. 3. — Admittance du plasma dans un guide
l'hélium à 0,1 torr.

champ à travers le guide, on a inclus un facteur 2 dans l'équation (6) pour la largeur effective. La résonance dipolaire se trouve à la fréquence

$$\omega_0^2 = \frac{\omega_p^2}{2}\left[2\,\frac{a^2(\varepsilon+1)+c^2(\varepsilon-1)}{a^2(\varepsilon+1)^2-c^2(\varepsilon-1)^2}\right] \tag{7}$$

comme dans l'espace libre (4); elle n'est pas changée, grâce à la supposition $b/2 \gg a$.

Des mesures d'admittance dans le guide, on peut déduire une valeur de Q par la relation

$$Q = \left(\frac{1}{G_n} \cdot \frac{dB_n}{di_n} \right)_{\text{Rés}} . \tag{8}$$

Nous avons mesuré, avec une décharge dans l'hélium aux pressions de 0,05 à 0,5 torr, l'admittance Y_n en fonction du courant i_n. On trouve près de la résonance dipolaire une courbe circulaire sur le diagramme de Smith (*fig.* 3). Même les courbes de G_n et de B_n s'accordent bien avec l'équation (6). On a aussi mesuré la valeur de Q, d'une part sur les photographies de la courbe de résonance sur l'écran d'un oscillographe et, d'autre part, sur la courbe de $|Y_n|$ en fonction de i_n. Enfin on peut déduire Q de la valeur de l'admittance à la résonance par notre théorie [éq. (6)]. Une comparaison est donnée dans le tableau ci-dessous, où l'on donne aussi la valeur théorique de ω/ν calculée à partir des valeurs de la fréquence de collision.

Pression de l'hélium (torr).	Les valeurs de Q : de l'équation (8).	de la courbe de $\lvert Y_n \rvert$.	par l'admittance.	des photos de la résonance.	$\frac{\omega}{\nu}$.
0,10	5,8	9,7	11	6,2	59
0,20	3,8	5,0	7,7	4,0	20
0,25	4,9	7,6	8,2	6,5	17
0,32	5,0	4,2	3,9	4,6	12
0,33	2,7	6,7	4,4	5,2	12

On voit que les valeurs de Q obtenues à partir de l'équation (6) s'accordent généralement avec les autres mesures, mais comme Crawford et coll. (4) nous avons trouvé que Q est beaucoup plus petit que ω/ν. Après avoir vérifié que tous les autres processus de collision et les pertes du verre ne peuvent pas expliquer cet effet, nous suggérons que ces pertes H. F. se trouvent dans la gaine selon l'explication de Pavkovich et Kino (5). Ceci modificrait la représentation des pertes dans le schéma équivalent (*fig.* 2).

(*) Séance du 18 janvier 1965.

(1) DAG ROMELL, *Nature*, 424, 1951, p. 243.
(2) A. DATTNER, *Ericsson Tech.*, 2, 1957, p. 309.
(3) R. A. STERN, 34, 1963, p. 2562.
(4) CRAWFORD, KINO, SELF et SPALTER, *J. Appl. Phys.*, 34, 1963, p. 2186.
(5) J. PAVKOVICH et G. S. KINO, *VIe Conférence internationale sur les phénomènes d'ionisation dans les gaz*, III, p. 39.

(*C. S. F.-C.E.P.E.C.,*
Domaine de Corbeville, Orsay, Seine-et-Oise.)

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Sur le domaine d'existence des plasmoïdes créés dans les gaz rares par les décharges électriques de haute fréquence.* Note (*) de MM. **Jean Bacri**, **Pierre Benoit-Cattin**, **Daniel Blanc**, **René Dagnac** et **Jean Ferré**, présentée par M. Gaston Dupouy.

On détermine le domaine des pressions pour lesquelles existent des plasmoïdes stables, la décharge étant entretenue par un champ de 50 MHz appliqué entre deux électrodes planes et parallèles, extérieures. Les mesures ont porté sur l'hélium, le néon, l'argon et le xénon; le domaine ne dépend pas de la nature du gaz rare.

On sait [(1), (2)] qu'à l'intérieur d'une décharge excitée par un champ électrique de haute fréquence, peuvent apparaître des volumes plus lumineux que le reste de la décharge; on les appelle des plasmoïdes. Le contraste lumineux est augmenté par une lisière sombre qui les entoure; sa forme et son épaisseur dépendent de la pression, de la tension appliquée et de la géométrie du champ de haute fréquence. Ces plasmoïdes n'existent que pour des pressions de l'ordre de quelques microns de mercure. Nous avons déterminé dans quel domaine de pressions et pour quelles tensions sont formés et entretenus ces plasmoïdes, dans les gaz rares.

Résultats expérimentaux. — Le gaz est contenu dans des tubes cylindriques de pyrex de 40 mm de diamètre intérieur et de longueurs comprises entre 30 et 300 mm. La décharge est allumée et entretenue par un champ alternatif d'une fréquence de 50 MHz, établi entre deux électrodes planes et parallèles, disposées à l'extérieur du tube (2).

Pour déterminer les tensions pour lesquelles les plasmoïdes apparaissent ou disparaissent, on mesure la chute de potentiel au moment de l'allumage de la décharge, en fonction de la tension plaque de l'oscillateur; cette chute de tension est directement liée à l'impédance de la région où a lieu la décharge, c'est-à-dire la distribution des charges à l'intérieur du plasma. La courbe traduisant ces variations présente un point anguleux chaque fois que les densités des charges se modifient. Cette méthode donne des résultats reproductibles à 2 % près.

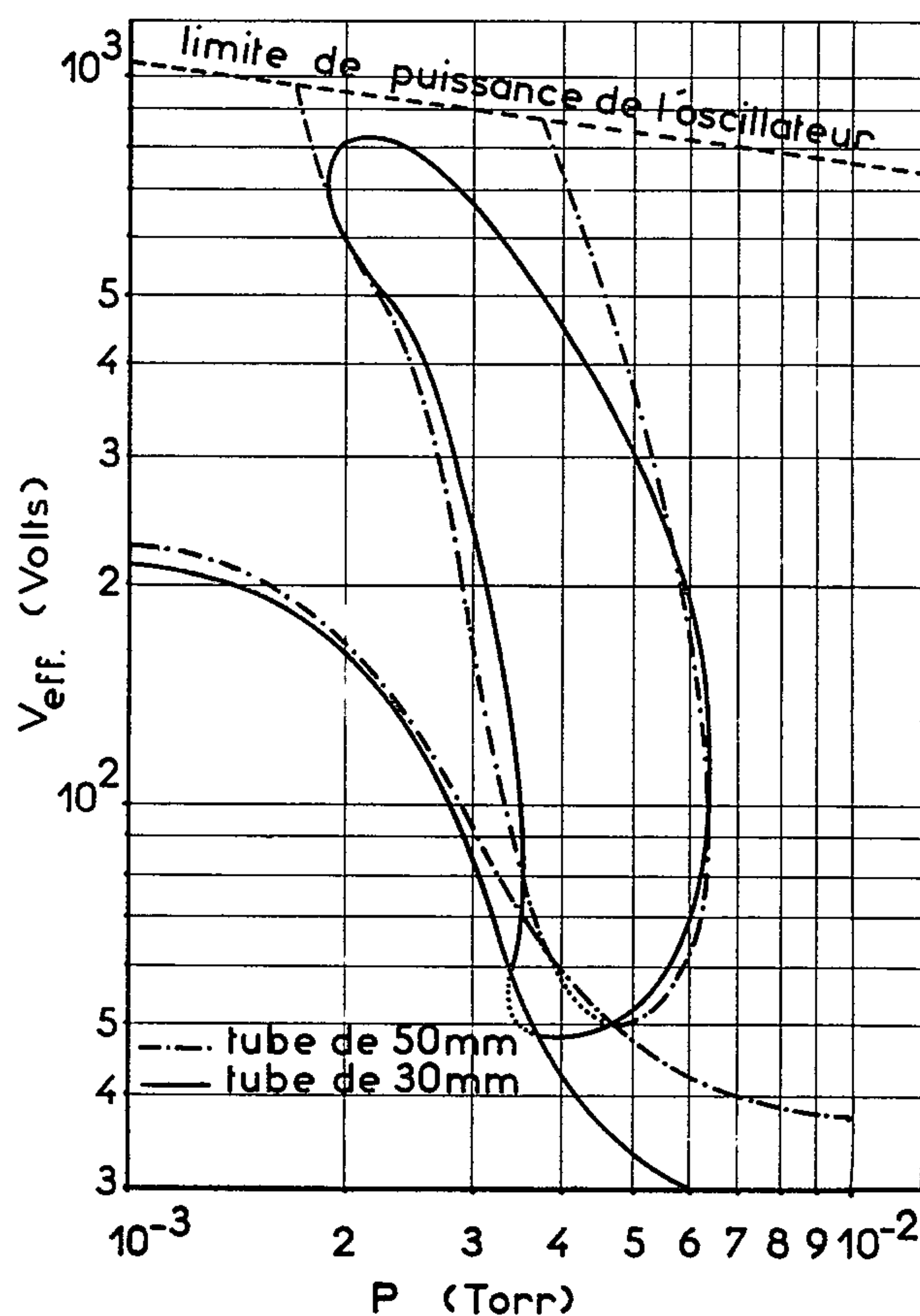
Pour un tube long de 30 mm et rempli d'hélium, le domaine de stabilité est limité par une courbe fermée (*figure*). Nous obtenons des caractéristiques analogues dans le cas de tubes de plus grandes longueurs, mais l'oscillateur employé ne permet pas d'atteindre la limite supérieure des tensions. Pour des remplissages de néon, d'argon et de xénon, les courbes obtenues sont identiques, aux erreurs expérimentales près : *le domaine d'existence ne dépend pas de la nature du gaz.*

Interprétation. — L'existence d'un domaine limité de stabilité pour les plasmoïdes s'explique bien si l'on admet qu'ils constituent une accumu-

lation de charges négatives, en équilibre à l'intérieur d'un puits de potentiel positif ([4]). On a montré, en effet [([5]), ([6])], qu'il existe au centre de la décharge une région à potentiels fortement positifs, moyennant certaines conditions d'excitation.

Nous avons vérifié que les plasmoïdes sont bien des accumulations de charges négatives ([4]), par les expériences suivantes :

a. Lorsque deux plasmoïdes coexistent dans la décharge, leurs lisières prennent la forme des équipotentielles d'un dipôle contenant deux charges de même signe.



b. La place occupée dans le tube par les plasmoïdes est bien déterminée et ne dépend que de l'excitation.

c. Les plasmoïdes sont sensibles à l'action d'un champ magnétique.

d. Un conducteur métallique introduit dans la décharge et porté à un potentiel négatif repousse le plasmoïde; si l'on inverse la polarité, il est attiré : il contient donc des charges négatives.

Le puits de potentiel positif qui contient le plasmoïde ne peut être dû qu'aux charges d'espace, définies par les densités ioniques et électroniques, c'est-à-dire par la pression et par les caractéristiques d'excitation.

Pour une pression trop grande la tension nécessaire pour obtenir la valeur nécessaire du champ positif est très grande; cependant, l'énergie des particules négatives du plasmoïde augmente dans les mêmes proportions : elles pourront s'échapper du puits et la stabilité est impossible. Des raisons analogues conduisent à la même conclusion si la pression est trop faible.

Au total, la stabilité du plasmoïde nécessite un champ alternatif assez intense pour créer un puits de potentiel positif, mais trop faible pour que les charges négatives puissent s'en échapper.

On justifie ainsi, qualitativement, les domaines de pressions et de tensions compatibles avec la stabilité des plasmoïdes. Nous espérons que des mesures de densités de charges et de répartitions de potentiel permettront d'effectuer une justification quantitative de ce mécanisme.

(*) Séance du 1er février 1965.

(1) R. W. Wood, *Phil. Mag.*, 8, 1929, p. 206; *Phys. Rev.*, 35, 1930, p. 673.
(2) M. Chenot, *Thèse Doctorat ès sciences*, nº 2173, Paris, 1947.
(3) J. Bacri, *Doctorat de spécialité*, Toulouse, 1965.
(4) J. Taillet, *Thèse Doctorat ès sciences*, Paris, nº 5132, 1964.
(5) S. M. Levitskii, *Zh. Tekn. Fiz.*, 27, 1957, p. 1001.
(6) F. Kirchner, *Zh. Naturforsch.*, 3 *a*, 1948, p. 620.

(*Centre de Physique nucléaire de la Faculté des Sciences 118, route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectres infrarouges de dérivés α-substitués du thiophène.* Note (*) de M. **Claude Caullet** [1], présentée par M. Jean Lecomte.

Afin de confirmer la structure attribuée à deux produits obtenus par réduction électrochimique du (dithénoyl-2) méthane, nous avons analysé les spectres d'absorption infrarouge de quelques dérivés α-substitués du thiophène : acide thiophène carboxylique-2; (α-thiényl)-1 éthanol-1; di-α-thiényl-1.3 oxo-1 propène-2 et (dithénoyl-2) méthane.

1. Conditions expérimentales. — Un spectrophotomètre infrarouge Beckman I. R. 4, couplé à un enregistreur auxiliaire Varian, nous a permis d'obtenir, en double exemplaire, les spectres à étudier, toutes les mesures étant faites en densités optiques relatives.

Tous les produits liquides ont été étudiés sans dilution et les produits solides sur la technique des pastilles KBr [réalisées par compression (14 tf/cm^2) sous vide (7.10^{-2} mm de mercure) de la poudre obtenue par évaporation à sec d'une suspension de 500 mg de KBr anhydre dans une solution chloroformique de la substance (0,5 à 2,5 mg)].

2. Déplacement des bandes d'absorption du thiophène dans les dérivés 2-substitués. — Les articles [(2) à (10)] relatifs aux attributions des bandes d'absorption du thiophène sont encore contradictoires sur certains points. Sans émettre d'opinion à ce sujet, nous pouvons suivre les déplacements de ces bandes sous l'effet de substitutions variées. Nous retrouvons la disparition de certaines bandes du thiophène, signalée par Hidalgo [6], ainsi que le déplacement bathochrome des autres bandes, d'autant plus marqué que le « poids spectroscopique » du substituant est plus grand.

3. Spectres des différents produits étudiés. — Les spectres de l'acétyl-thiophène et du thiophène 2-carboxaldéhyde confirment les résultats déjà observés [(6) à (11)]. Nous insisterons plus particulièrement sur les spectres qui, à notre connaissance, n'ont pas encore été publiés, ainsi que sur leur interprétation.

Acide thiophène carboxylique-2. — En dehors des bandes caractéristiques du thiophène, dont les fréquences sont sensiblement les mêmes que pour le thiophène 2-aldéhyde, nous observons dans ce spectre :

— de 2 565 à 2 960 cm^{-1}, une bande étalée classique dans les molécules dimères acides;

— une bande C=O, dont la fréquence relativement basse pour un acide organique s'explique d'une part, par la dimérisation acide et, d'autre part, par la conjugaison de C=O avec le noyau thiophène.

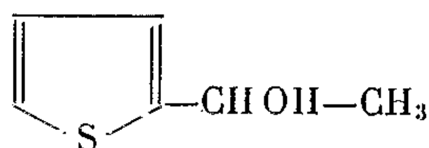
Il est à noter d'ailleurs que les bandes C=O de l'acétyl-2 thiophène (1670 cm^{-1}) et du thiophène 2-carboxaldéhyde (1660 cm^{-1}) ont aussi leur fréquence abaissée par rapport aux cétones simples par conjugaison avec le noyau;

— une bande faible à 1405 cm^{-1} et une bande plus intense à 1286 cm^{-1}, attribuables ([12]) aux vibrations de déformation plane couplées C—O et O—H;

— une bande à 912 cm^{-1}, provenant vraisemblablement ([13]) de la déformation gauche du groupement OH;

— Le dédoublement des bandes à 724-726 cm^{-1} et 860-866 cm^{-1} ainsi que l'apparition de bandes à 1075 et 1107 cm^{-1} semblent provenir de la monosubstitution du thiophène.

α-thiényl-1 *éthanol*-1 :



préparé au laboratoire ([14]), F 20°C. Analyse : C_8H_8OS, calculé %, C 56,25; H 6,25; trouvé %, C 56,10; H 6,14.

En dehors des bandes provenant du noyau thiophène, nous pouvons caractériser :

— une bande large avec maximum à 3 300 cm^{-1}, due aux vibrations de OH associés;

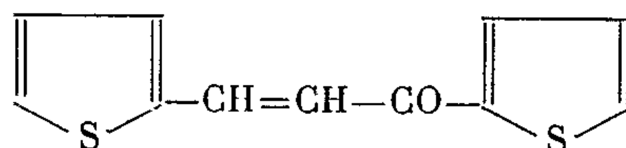
— un massif comportant des maximums pour 2 940, 2 880 et 2 840 cm^{-1}, provenant des vibrations de valence CH_3, ainsi qu'une bande à 1450 cm^{-1} attribuable à la chaîne carbonée;

— une bande à 1309 cm^{-1}, due à une déformation plane OH;

— une bande à 1183 cm^{-1}, provenant de la vibration de valence C—O;

— une bande à 933 cm^{-1}, déjà rencontrée dans les spectres de l'acétyl-thiophène et de l'acide thénoïque, que nous pourrions attribuer à une vibration de déformation gauche OH, si elle n'était présente dans le spectre de l'acétyl-thiophène.

di-α-thiényl-1.3 *oxo*-1 *propène*-2 :



préparé au laboratoire ([15]), ce produit est très intéressant pour notre étude, car sa structure se rapproche de celle de la forme énolique du (dithénoyl-2) méthane, ainsi que de celle de l'un des produits de réduction électrochimique obtenus. F 99°C. Analyse : $C_{11}H_8OS_2$, calculé %, C 60,00; H 3,63; trouvé %, C 60,01; H 3,65.

En plus des bandes du thiophène, nous caractérisons ici :

— une bande peu intense à 2 890 cm^{-1} (vibration CH);

— une bande CO à 1646 cm^{-1}, de fréquence abaissée par rapport à celle de l'acétyl-2 thiophène (1670 cm^{-1}), car nous avons ici une double conjugaison de C=O avec le noyau thiophène voisin et avec la double liaison C=C voisine;

— une bande C=C à 1580 cm^{-1}, dont la fréquence est également abaissée par conjugaison;

— une bande à 1250 cm^{-1}, qui rappelle celle observée à 1255 cm^{-1} pour l'acétyl-thiophène, à 1286 cm^{-1} pour l'acide thénoïque et à 1234 cm^{-1} pour le thiophène-2 carboxaldéhyde;

— deux bandes à 1060 et 1085 cm^{-1}, analogues à celles déjà rencontrées dans le spectre de l'acétyl-thiophène (1075 et 1107 cm^{-1}) et de l'acide thénoïque (1061 et 1085 cm^{-1});

— deux bandes à 978 et 1290 cm^{-1}, caractéristiques de l'isomère *trans* (vibration gauche et déformation plane CH);

— enfin des bandes 1337, 1323, 1195 et 827 cm^{-1} qui restent sans attribution.

Nota. — L'addition de brome nous amène à observer, dans le spectre du produit obtenu, la disparition quasi totale de la bande C=C, des bandes *trans* à 978 et 1290 cm^{-1}, et de la bande à 1250 cm^{-1}.

En conclusion : Sans résoudre entièrement le problème, la spectrophotométrie infrarouge a permis de confirmer la structure des produits obtenus par réduction électrochimique du (dithénoyl-2) méthane.

(*) Séance du 1er février 1965.

(1) Avec la collaboration de M. Jean Arsène.

(2) H. W. Thompson et R. B. Temple, *Trans. Faraday Soc.*, 41, 1945, p. 27-34.
(3) J. Lecomte, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1946, p. 415-423.
(4) G. Waddington et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 805-807.
(5) A. Hidalgo, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 253.
(6) A. Hidalgo, *J. Phys. Rad.*, 16, 1955, p. 366-372.
(7) R. C. Lord et F. A. Miller, *J. Phys. Chem.*, 10, 1942, p. 328-341.
(8) P. Barchewitz et J. Garach, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 2071.
(9) J. M. Lebas et M. L. Josien, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1957, p. 251.
(10) J. Lecomte, *Handbuch der Physik*, 26, 1958, p. 610.
(11) D. Hadzi et N. Sheppard, *Proc. Roy. Soc. London*, série A, 216, 1953, p. 247-266.
(12) J. Lecomte, *Handbuch der Physik*, 26, 1958, p. 530.
(13) *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 1793.
(14) R. Palliau et F. Delaveau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 1220.

(*Laboratoire de Chimie analytique*
de l'Institut National Supérieur de Chimie industrielle de Rouen,
Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime).

RAYONS X. — *Sur le profil des raies de diffraction de rayons X.*
Note (*) de M. **Yusuf Tekiz**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Une méthode d'analyse du profil des raies de diffraction de rayons X est proposée, fondée sur l'emploi des intensités cumulatives correspondant à des abscisses variables. Des abaques ont été construits. Une application à l'étude des perturbations de réseau obtenues par broyage a été effectuée (Sb et Zn O).

La mesure de l'élargissement des raies de diffraction de rayons X fournies par les microcristaux [(1), (2), (3)] doit tenir compte de leur profil. Aussi a-t-il semblé utile d'élaborer une méthode simple pour caractériser ces profils avec une approximation suffisante sans recourir à la méthode des transformées de Fourier [(4), (5)].

Ces profils se rattachent à trois types principaux proposés par divers auteurs [(1), (2), (6), (7)] :

— le type gaussien d'équation

$$y = h\,e^{-b^2x^2}; \qquad (1)$$

— le type Cauchy d'équation

$$y = \frac{h}{1 + a^2x^2}; \qquad (2)$$

— un des types intermédiaires avec, par exemple,

$$y = \frac{h}{(1 + c^2x^2)^2}; \qquad (3)$$

y représente l'intensité diffractée à un angle θ qui correspond à l'abscisse x, x s'annulant pour le maximum de y donné par h, hauteur de la raie; a, b, c sont des constantes. Soient S l'intensité intégrale mesurée par la surface de la raie, $S_{(0-x)}$ l'intensité mesurée par l'aire comprise entre l'ordonnée maximale du sommet de la raie, le profil de celle-ci limité à une abscisse x quelconque et le fond moyen du diagramme. $S_{(0-x)}$ représente l'intensité cumulative relative à la moitié de la raie supposée symétrique pour l'abscisse x choisie. L'examen des équations (1), (2) et (3) montre que si l'on se donne h/y, le rapport $S_{(0-x)}/S$ demeure constant pour une même équation quelle que soit la valeur de la constante a, b ou c et de h. De même, le rapport x/B, où B est la largeur intégrale de la raie, c'est-à-dire S/h, dépend seulement de h/y. Pour une certaine valeur de h/y, les rapports $S_{(0-x)}/S$ et x/B ne dépendent que de l'équation choisie pour représenter le profil de la raie.

Le choix des coordonnées $S_{(0-x)}/S$ et x/B permet ainsi de construire un système d'abaques caractéristiques des profils théoriques et expérimentaux. Les valeurs de $S_{(0-x)}$ et S ont été calculées par intégration des expressions (1), (2) et (3) et ont servi à tracer les courbes correspondantes de la figure 1 (en trait plein).

Pour tracer la courbe relative à un profil expérimental d'une raie bien résolue (raie K_β ou K_{α_1}), on obtient, par comptage du nombre d'impulsions fournies par le compteur proportionnel, les valeurs de S et h; on détermine de même les valeurs de $S_{(0-x)}$ pour diverses abscisses x, ce qui permet de calculer $S_{(0-x)}/S$ et x/B. Ainsi ont été obtenues les courbes expérimentales (en pointillé, *fig.* 1) relatives à l'antimoine [cristallites de quelques microns,

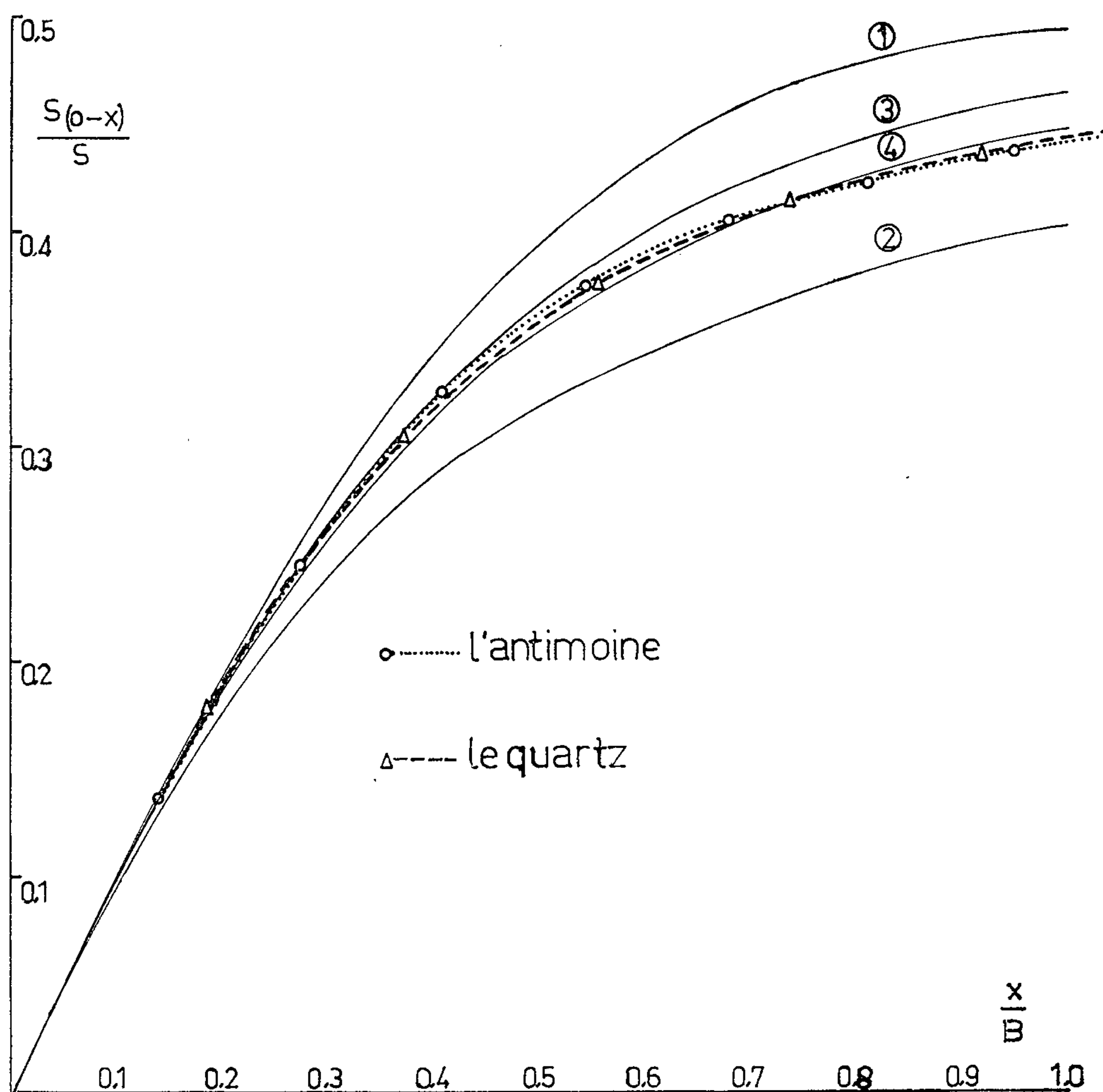


Fig. 1.

raie K_β relative aux plans (014)] et au quartz [cristallites de 10 μ, raie K_β relative aux plans (211)].

On voit qu'elles sont extrêmement voisines : elles correspondent au profil instrumental. Ces courbes montrent que ces profils peuvent être représentés par une équation de la forme $y = h/(1 + K^2x^2)^n$ où n serait comprise entre 1 et 2.

Effectivement, leur comparaison avec la courbe 4 théorique tracée avec $n = 1{,}5$ montre un très bon accord.

Ce résultat nous a incité à tracer les courbes correspondant à l'équation générale $y = h/(1 + K^2x^2)^n$ où n pourrait prendre des valeurs quelconques entre 1 et 26. En effet, pour cette dernière valeur, la courbe obtenue s'approche de très près de celle de Gauss : le calcul montre que pour des valeurs $h/y = 2$, 4 et 20, on trouve des valeurs de x qui diffèrent respectivement, pour les deux profils tracés pour les mêmes valeurs de S et h, de 0,1, 0,9 et 2,2 %.

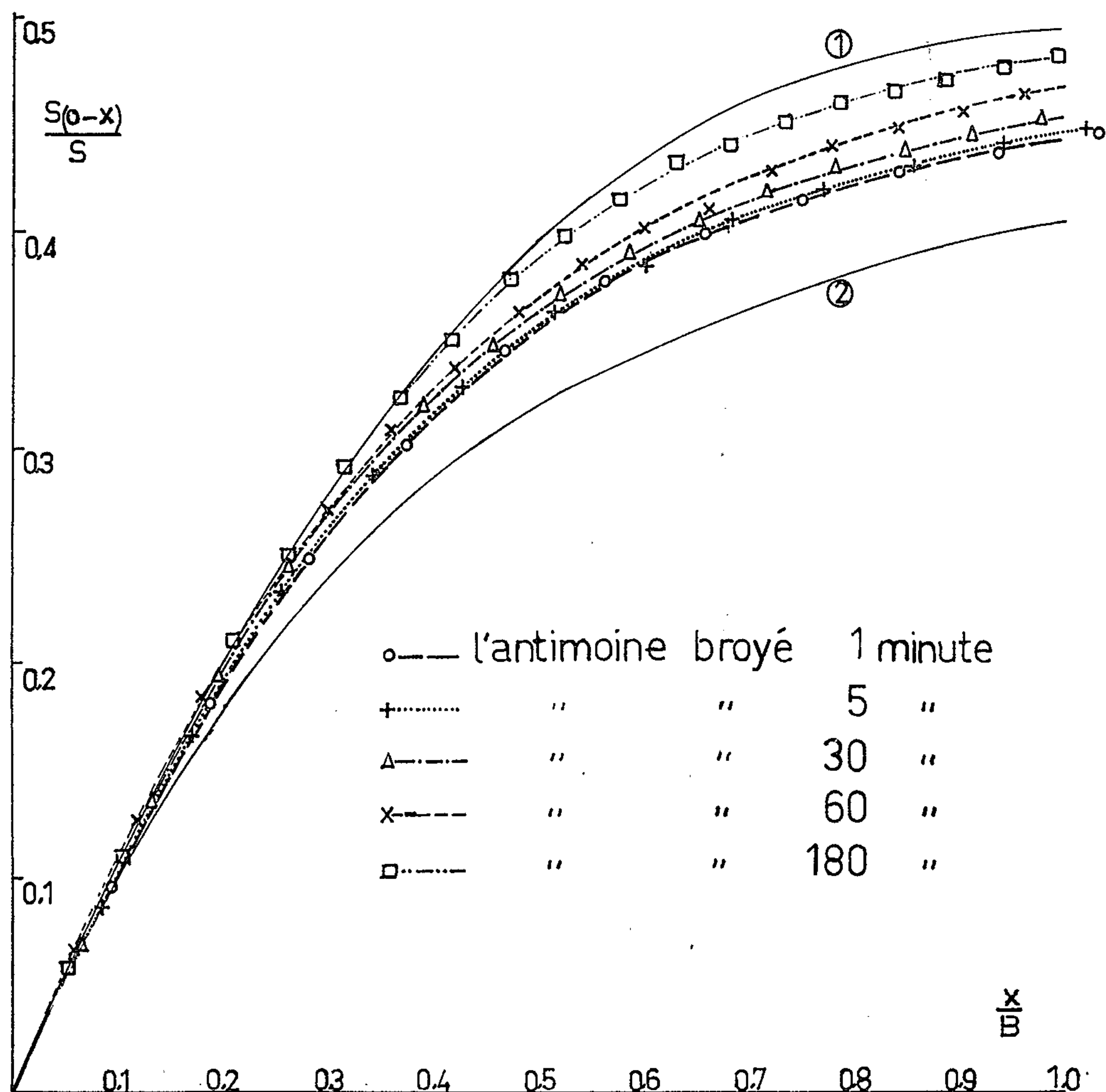


Fig. 2.

Il semble qu'il soit possible d'observer une continuité dans l'évolution des profils qui amène à passer d'un profil Cauchy à un profil gaussien, à mesure que croît la valeur de n et dans la limite des erreurs que nous venons de signaler.

Un avantage de la méthode proposée repose sur le fait qu'elle peut s'adresser à des raies diversement élargies, par exemple par effet de taille de grains, et qu'elle permet d'en évaluer le profil intrinsèque qui résulte de la convolution du profil théorique et du profil instrumental; en effet,

le choix des coordonnées utilisées pour la représentation graphique fait disparaître la constante, coefficient de x dans l'équation utilisée, qui caractérise l'élargissement de la raie.

Nous avons appliqué ce mode d'analyse aux cas des transformations subies par les réseaux cristallins perturbés par broyage. La figure 2 reproduit les courbes obtenues avec l'antimoine broyé pendant des durées croissantes. Comme dans la figure 1, la courbe 1 correspond au profil gaussien et la courbe 2 à celui de Cauchy. Les courbes expérimentales ont été obtenues par analyse de la raie K_β fournie par les plans (014) de l'antimoine; la courbe relative à l'échantillon initial a déjà été reproduite sur la figure 1. Un broyage de 1 mn au vibrobroyeur que nous employons [8] conduit à un profil indiscernable du précédent qui est considéré comme profil expérimental. Après 5 mn de broyage, une légère modification peut être observée; pour des durées croissantes du broyage, le profil évolue vers la forme gaussienne qui traduit les perturbations du réseau, le profil obtenu étant intermédiaire entre le profil instrumental et celui de Gauss. Nous avons procédé à la restauration des réseaux, ainsi perturbés, par voie thermique soit à 350°C, soit à 530°C pendant des temps variant de 12 à 36 h. Dans tous les cas, le profil revient très proche du profil instrumental, avec un élargissement résiduel.

Des observations analogues ont été effectuées avec ZnO; avec ce corps broyé, on obtient par un traitement thermique (600°C, 24 h) un retour à peu près complet au profil initial; les déformations de réseau qui avaient fait évoluer le profil observé vers le profil gaussien ont donc disparu. Nos observations précédentes sur ZnO [8] avaient aussi révélé un élargissement résiduel des raies qui montrait l'existence d'un autre type de défauts du réseau de nature irréversible par effet thermique, l'effet de dimensions ne pouvant expliquer l'élargissement résiduel.

Nous comptons montrer dans une prochaine Note comment l'étude du profil des raies effectué par cette méthode permet de préciser la mesure de leur élargissement.

(*) Séance du 1er février 1965.

(1) F. W. Jones, *Proc. Roy. Soc.* (London), A, 16, 1938, p. 116.
(2) B. E. Warren et J. Biscoe, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 21, 1938, p. 49.
(3) A. Taylor, *X-Ray Metallography*, John Wiley and Sons, 1961, p. 687.
(4) A. R. Stokes, *Proc. Roy. Soc.*, 61, 1948, p. 382.
(5) A. Guinier, *Théorie et technique de la Radiocristallographie*, édition 1956, p. 669-694.
(6) F. R. L. Schoening, J. N. Van Niekerk et R. A. W. Haul, *Proc. Phys. Soc.*, B, 65, 1952, p. 528.
(7) W. A. Wood et W. A. Rachinger, *J. Inst. Met.*, 75, 1949, p. 571.
(8) Y. Tekiz et C. Legrand, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1507.

(*Laboratoire de Rayons X du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Photoélectricité à basse température d'un cristal organique préalablement bombardé par des électrons.* Note (*) de M. MARCEL BÉNARROCHE, présentée par M. Alfred Kastler.

Les expériences d'Apker et Taft relatives aux cristaux d'halogénures alcalins, transposées pour les cristaux aromatiques, conduisent à des résultats analogues.

Les premières études de photoélectricité des cristaux ioniques contenant des centres F [(1), (2), (3)] ont conduit leurs auteurs à conclure que l'introduction de ces centres dans le réseau cristallin déplace le seuil photoélectrique vers les faibles énergies et crée des maximums de rendement photoélectrique aux énergies correspondant à des niveaux d'exciton.

D'autre part, la photoémission des cristaux aromatiques, mise en évidence depuis longtemps [(4), (5)], présente un seuil très décalé (de 20 000 cm^{-1} environ) vers les grandes énergies par rapport à la première bande d'absorption ultraviolette du cristal pur.

Les spectres ultraviolets des cristaux aromatiques débutent souvent par une série quasi hydrogénoïde [(6), (7)]. Afin d'étudier la nature (excitonique ou non) de cette série, j'ai essayé de reproduire, en les adaptant au cas des cristaux moléculaires, les expériences d'Apker et Taft (1).

Il fallait d'abord déplacer notablement le seuil photoélectrique vers les faibles énergies de façon à extraire des électrons avec des radiations correspondant au début de l'absorption ultraviolette. J'ai donc pensé soumettre le cristal à un bombardement d'électrons bien qu'il ne soit évidemment pas question ici de créer des centres F.

Dispositif expérimental (*fig.* 1). — Le cryostat est analogue à celui décrit par Pesteil et Danoy (8). Le récipient métallique contenant l'hydrogène liquide se termine par un pan coupé à 45° (A), faisant face à une fenêtre de silice B par où parviennent les radiations isolées par un monochromateur Jobin et Yvon type Géorgie. La largeur de la bande passante est d'environ 1500 cm^{-1}.

La substance, initialement placée dans le creuset D, est vaporisée sous vide et vient se déposer sur A, formant une lame mince comportant de grandes zones monocristallines. E est une barre de cuivre massif, refroidie dans l'azote liquide, afin que la substance ne se sublime pas au cours du pompage du cryostat. Après le remplissage en hydrogène, E n'est plus refroidie et la substance se condense sur la paroi froide A.

Les photoélectrons arrachés à la couche A sont recueillis sur un collecteur C en grillage, porté à + 250 V. Les intensités photoélectriques sont mesurées par un picoampèremètre Lemouzy PA 14.

Le dispositif de bombardement d'électrons F est constitué par un filament de tungstène chauffé électriquement. Le récipient central peut être, soit porté à + 300 V pour le bombardement en électrons de la couche mince A, soit relié à la masse pour les mesures photoélectriques.

La source lumineuse utilisée est une lampe Philips SP 500 à optique de silice. Le nombre de photons produits aux différentes longueurs d'onde a été préalablement mesuré à un facteur près à l'aide d'une cellule étalonnée [9].

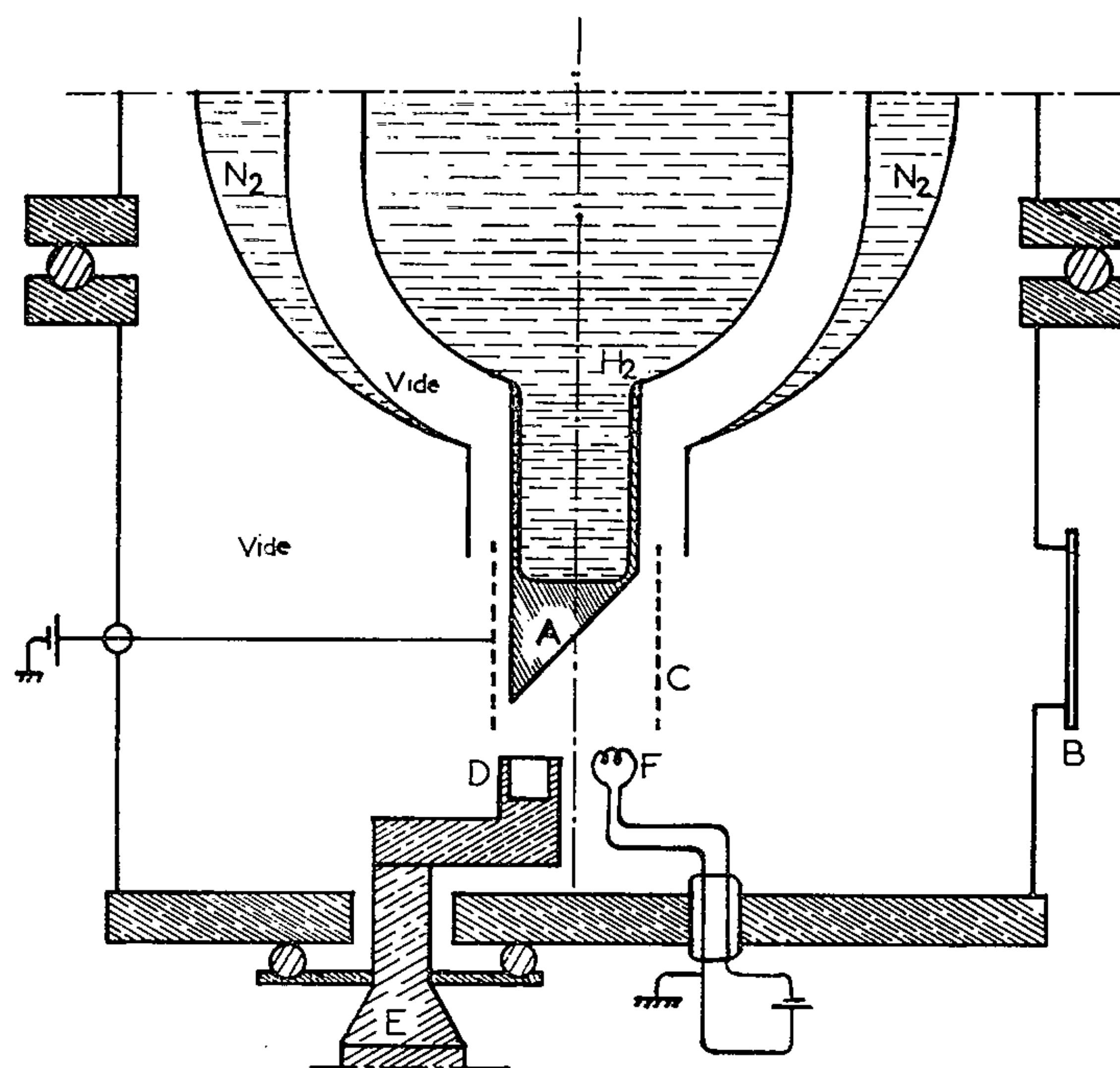


Fig. 1.

La substance étudiée dans la présente Note est l'hexaméthylbenzène dont le spectre d'absorption commence par une série quasi hydrogénoïde très nette [10].

Résultats. — Avant bombardement de la substance, les courants photoélectriques sont négligeables (inférieurs à 5.10^{-14} A) pour toutes les radiations comprises entre 27 000 et 41 000 cm^{-1}. Ceci prouve que la photoélectricité mesurée après bombardement n'est pas celle du cuivre ou des autres métaux du cryostat. On vérifie d'ailleurs en plus, que le seuil photoélectrique de l'hexaméthylbenzène se situe à des énergies supérieures à 41 000 cm^{-1}.

Le cristal est alors soumis à un bombardement électronique (2 à 3 mn sous une intensité moyenne de 0,2 μA). Il n'est plus électriquement neutre mais on constate que le seuil photoélectrique s'est déplacé : même les radiations très peu énergétiques, comme 3 340 Å (29 950 cm^{-1}), produisent des courants photoélectriques appréciables, de l'ordre de 10^{-12} A. Ces courants

photoélectriques diminuent rapidement au début, mais au bout de 30 s environ ils restent pratiquement stationnaires.

La courbe de rendement photoélectrique ρ (*fig.* 2) présente un seuil très flou entre 34 500 et 37 500 cm^{-1}. Cette zone correspond justement au début du spectre d'absorption de l'hexaméthylbenzène : la première raie forte ($n = 4$) de la série quasihydrogénoïde se trouve à 35 136 cm^{-1} ([10]). De plus, fait remarquable, on observe un maximum de rendement photoélectrique au voisinage de 32 500 cm^{-1}. Or ce nombre d'onde correspond à celui du niveau $n = 1$ de la série quasi hydrogénoïde, niveau qui n'a

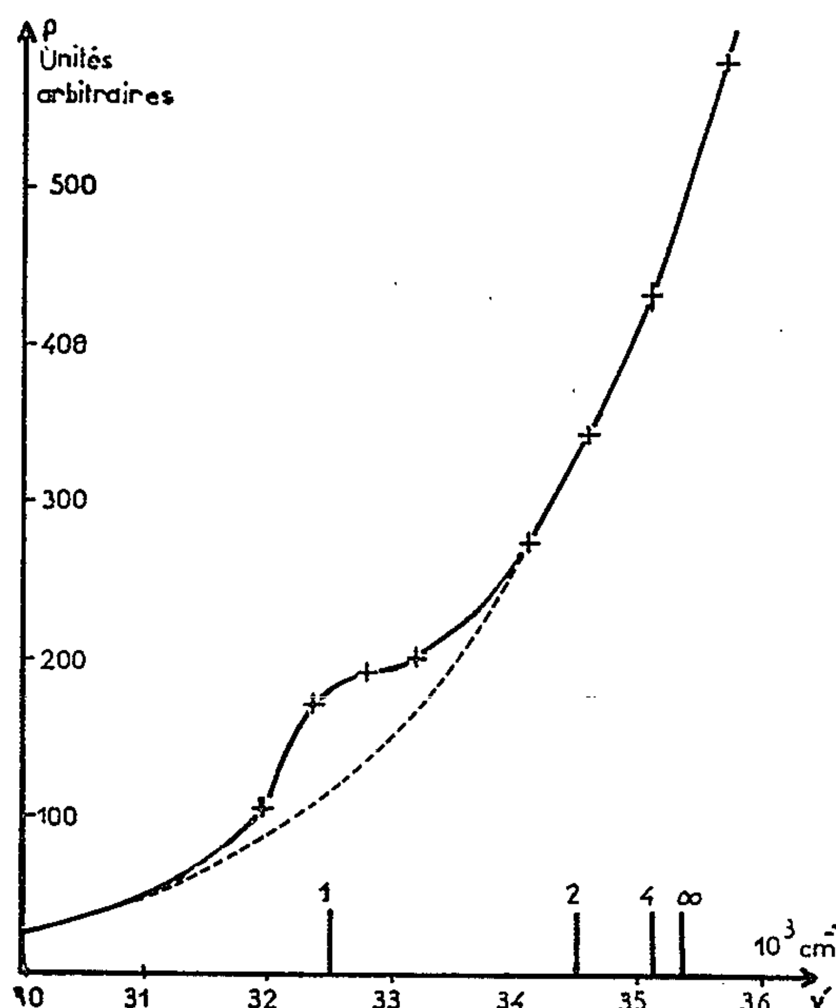


Fig. 2.

d'ailleurs pas été trouvé sur les spectres d'absorption optique. La position des niveaux $n = 1$, 2, 4 et ∞ est également représentée sur la figure 2.

Il semble donc qu'on puisse avancer une interprétation analogue à celle d'Apker et Taft : l'introduction d'électrons intersticiels dans le réseau diminue l'énergie d'extraction d'un électron puisque les photoélectrons arrachés ne correspondent plus à l'ionisation de molécules aromatiques.

D'autre part, au processus primaire de photoélectricité normale (action d'un photon), vient se superposer un processus secondaire prépondérant : un exciton, produit par absorption primaire, diffuse jusqu'à un électron intersticiel qu'il extrait du cristal en s'annihilant sur lui.

Si cette interprétation est retenue et si le même phénomène est observé pour d'autres substances aromatiques, on pourra en déduire que les séries quasi hydrogénoïdes observées dans les spectres S—S de ces substances sont bien de nature excitonique.

(*) Séance du 1er février 1965.
(1) L. APKER et E. TAFT, *Phys. Rev.*, 79, 1950, p. 964.
(2) L. APKER et E. TAFT, *Phys. Rev.*, 81, 1951, p. 698.
(3) M. H. HEBB, *Phys. Rev.*, 81, 1951, p. 702.
(4) POCHETTINO, *Atti Reale Accad. Lincei*, 1, 1906, p. 335.
(5) L. E. LYONS et G. C. MORRIS, *J. Chem. Soc.*, 4, 1960, p. 5192.
(6) P. PESTEIL, *J. Chim. Phys.*, 59, 1961, p. 661.
(7) M. BÉNARROCHE, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 876.
(8) P. PESTEIL et J.-P. DANOY, *Cryogenics*, 4, 1964, p. 331.
(9) R. BEDOS, Laboratoire de Physique expérimentale, Faculté des Sciences, Marseille (non publié).
(10) M. BÉNARROCHE et H. MARTINETTI, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1944.

(*Laboratoire de Physique P. C. B. I,*
Faculté des Sciences, Marseille.)

RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE. — *Mécanisme de relaxation spin-réseau dans les charbons naturels dégazés; rôle des interactions d'échange.* Note (*) de M. **Guy Bellessa**, présentée par M. Louis de Broglie.

Introduction. — Nous avons mesuré les temps de relaxation spin-réseau T_1 des charbons naturels, dans le domaine des hautes concentrations en centres paramagnétiques et en absence d'oxygène. Les échantillons, provenant des mines de Faulquemont, ont été traités au laboratoire du Professeur Uebersfeld. Nous avons utilisé la méthode de mesure de T_1 mise au point par Hervé et Pescia [(1), (2)]. Aux erreurs d'expérience près, nos résultats sont compatibles avec ceux obtenus par Théobald au moyen de la méthode de saturation progressive (6). Nous avons, d'autre part, mesuré les concentrations en centres paramagnétiques N_c, ainsi que les largeurs de raie à mi-hauteur ΔH des différents échantillons. Les résultats sont portés dans le tableau ci-dessous :

Charbons Faulquemont dégazés.

	Températures de carbonisation (°C).			
	450.	500.	550.	600.
$T_1 . 10^6$ (s)	1,7	1	0,9	0,75
$T_2^* . 10^8$ (s)	1,6	1,65	1,8	2,3
N_c (10^{20} c/g)	0,5	0,75	1,1	1,25

(T_2^* est défini par la relation $T_2^* = 2/\gamma \Delta H$)

L'objet de la présente Note est d'interpréter la variation de T_1 et de préciser le rôle des interactions d'échange dans la relaxation spin-réseau des charbons de températures de carbonisation inférieures à 600°C.

1. Position du problème. — Les courbes $T_2^*(N_c)$ et $T_1(N_c)$ montrent que T_2^* augmente et T_1 diminue quand N_c augmente (*fig.* 1).

La variation de T_2^* s'explique par un rétrécissement de la raie de résonance dû aux interactions d'échange.

Il semblerait, à première vue, que la diminution de T_1, quand N_c augmente, pourrait s'interpréter à partir d'un mécanisme de relaxation par l'intermédiaire du système d'interaction d'échange, analogue à celui du D. P. P. H. [(3), (4)]; en fait, cette explication ne serait pas correcte. En effet, la diminution de T_1, d'abord rapide (entre 5.10^{19} et 8.10^{19} c/g), ralentit sensiblement entre 8.10^{19} et 13.10^{19} c/g, bien que T_1 soit encore beaucoup plus grand que T_2^* ($T_1 \sim 50\ T_2^*$).

Précisons numériquement les difficultés que présenterait une interprétation au moyen de l'interaction d'échange. Nous pouvons évaluer les ordres de grandeur de la fréquence dipolaire ν_p et de la fréquence

d'échange ν_e, pour la raie la plus rétrécie en la considérant comme homogène (charbon 600°C). Les relations d'Anderson et Weiss ([5]) donnent :

$$\nu_p = \left[\frac{15,2}{3} \left(\frac{g^2 \beta^2}{h} \right) n^2 \, S(S+1) \right]^{\frac{1}{2}} \sim 25 \text{ MHz},$$

$$\nu_e = 2 \frac{\nu_p^2}{\Delta\nu} \sim 90 \text{ MHz}.$$

Les quanta d'échange $J = h\nu_e$ sont donc, encore, beaucoup plus petits que les quanta Zeeman $h\nu_0 (\nu_0 = 9\,200 \text{ MHz})$ et la relaxation par le système d'interaction d'échange est peu efficace ([3]).

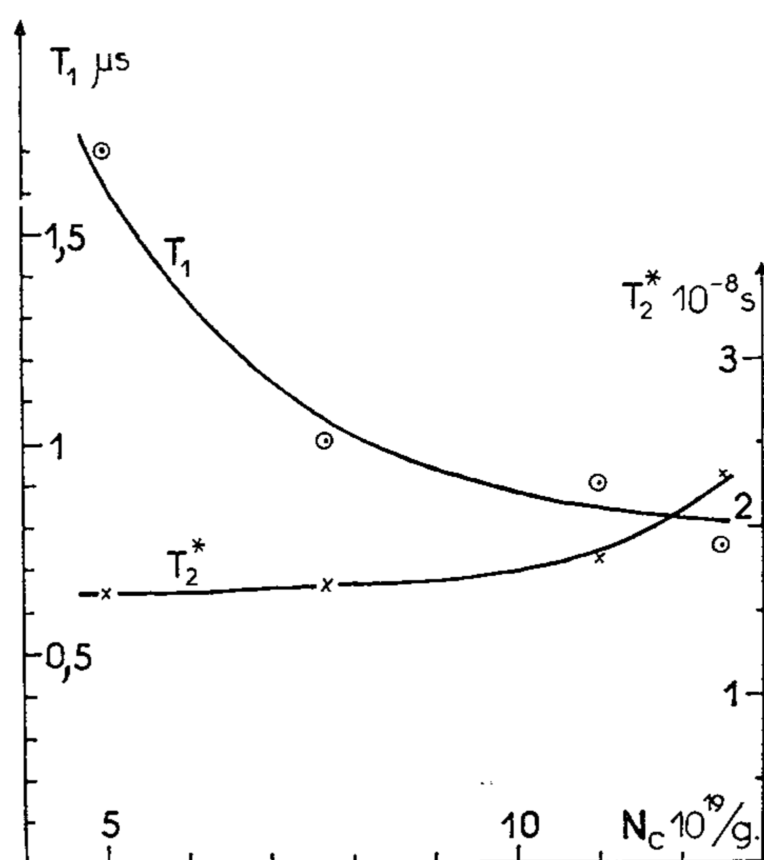


Fig. 1. — Variations de T_1 et T_2^* en fonction de N_c.

Nous proposons, ici, une interprétation de la variation de T_1 qui rend compte des résultats expérimentaux. Cette interprétation repose sur :

— le caractère inhomogène de la raie de résonance prouvé expérimentalement par Théobald ([6]);

— la possibilité pour l'énergie de passer d'un paquet de spins à l'autre.

2. Interprétation de la variation de T_1. — 2.1. *Diffusion d'énergie dans le système de spins.* — La raie de résonance est inhomogène; c'est une distribution de raies de largeurs $2/T_2$ dans un domaine de fréquences $2/T_2^*$. A chacune de ces raies correspond un paquet. Nous pouvons appliquer à ce cas le mécanisme de diffusion considéré par Bloembergen et coll. ([7]) : l'énergie d'un paquet de spins excité est transférée en un temps $T_{2,1}$ au paquet voisin (dans le domaine de fréquences) qui la cède, à son tour, à son plus proche voisin, et ainsi de suite; l'énergie diffuse dans tout le système de spins en un temps $T_D \sim T_2^4/T_2^{*3}$. Cette relation appliquée

aux charbons, en utilisant les valeurs de T_2 trouvées par Théobald [6], donne $T_D \sim 1\,\mu s$; c'est un ordre de grandeur qui permet de voir que la probabilité $1/T_D$ du mécanisme de diffusion n'est pas négligeable, en regard de celle $1/T_1$ de la relaxation directe.

Pour les fortes concentrations en centres paramagnétiques, le mécanisme de diffusion doit tendre à rendre homogène la raie de résonance. Nous avons vérifié expérimentalement que, pour le charbon carbonisé à 600°, la loi de saturation du signal est celle prévue par la théorie [1] dans le cas d'une raie homogène.

2.2. *Mécanisme de relaxation.* — Considérons un paquet de spins recevant de l'énergie du champ hyperfréquence. Cette énergie est transmise au réseau en un temps T_1^P et aux différents paquets k en des temps $T_{D,k}$; ces derniers vont, à leur tour, transmettre l'énergie au réseau en un temps T_1^P (*fig.* 2). Le temps de diffusion $T_{D,k}$ est d'autant plus court que la fréquence de résonance du paquet considéré est plus voisine de la

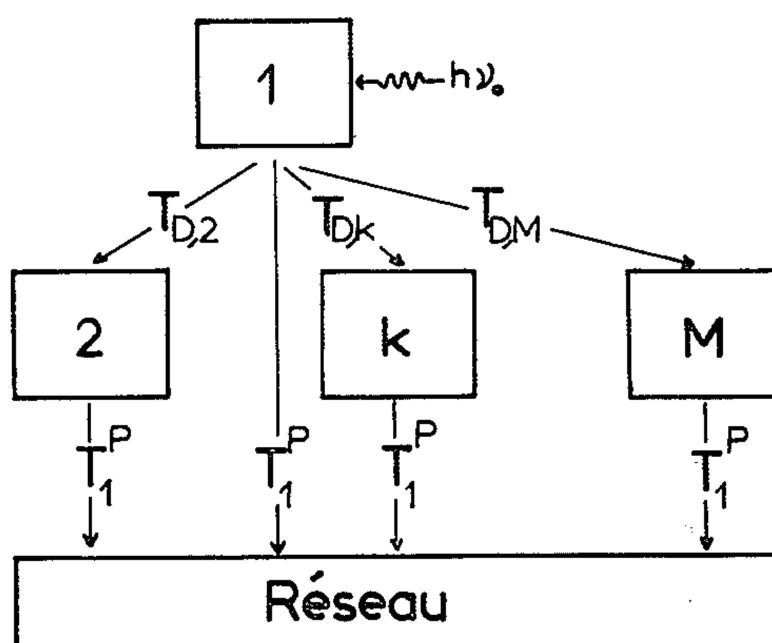


Fig. 2. — Mécanisme de relaxation.

fréquence du paquet excité ($T_{D,k}$ est compris entre $T_{2,1}$ et T). Le temps de relaxation spin-réseau peut donc s'écrire :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_1^P} + \sum_{k=2}^{M} \frac{1}{T_1^P + T_{D,k}}, \tag{1}$$

où M est le nombre de paquets de spins.

2.3. *Rôle des interactions d'échange.* — Examinons l'évolution du spectre de résonance des charbons avec la variation de N_c : l'augmentation de N_c entraîne une augmentation des interactions d'échange entre les différents paquets; il en résulte un mélange croissant des raies de résonance correspondantes [8] et, en conséquence, une diminution du temps de diffusion T_D, puisque la probabilité $1/T_{2,1}$ pour qu'un spin excité induise une transition d'un spin voisin est ainsi accrue [7]. Au cours de cette évolution

le temps de relaxation spin-réseau varie de T_1^p (pour $T_D \gg T_1^p$) à T_1^p/M (pour $T_D \ll T_1^p$); à la limite $T_D = 0$, l'augmentation de N_c laisse T_1 constant jusqu'à ce que la relaxation par le système d'interaction d'échange intervienne ($\nu_e \sim \nu_0$).

Expérimentalement, nous trouvons effectivement que T_1 reste pratiquement constant pour les concentrations supérieures à $0,8.10^{20}$ c/g environ; la valeur limite de T_1 est de l'ordre de 0,8 μs. Si nous admettons que le système de spins des charbons est formé de cinq paquets environ ([6]), la formule (1) permet de prévoir une variation de T_1 entre 4 et 0,8 μs lorsque N_c passe de zéro à $0,8.10^{20}$ c/g. Nos résultats sont bien compatibles avec cette prévision théorique, T_1 variant de 1,7 à 0,8 μs dans le domaine de concentrations exploré.

Conclusion. — Nous avons mesuré les temps de relaxation T_1 de différents charbons dégazés par une méthode qui ne nécessite pas la connaissance du temps de relaxation spin-spin. Nous avons montré qu'un mécanisme de relaxation par l'intermédiaire du système d'interaction d'échange n'expliquait pas la variation de T_1 avec la concentration en centres paramagnétiques, obtenue expérimentalement. Nous avons proposé une interprétation de cette variation en considérant un mécanisme de diffusion d'énergie à l'intérieur du système de spins inhomogène et en précisant le rôle des interactions d'échange.

De plus, nos mesures ont fourni la valeur de T_1^p, temps caractéristique de la relaxation spin-réseau individuelle de chaque paquet de spin :

$$T_1^p = 4\,\mu\text{s}.$$

(*) Séance du 18 janvier 1965.

([1]) J. Hervé et J. Pescia, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2926.
([2]) J. Pescia et J. Hervé, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4621.
([3]) N. Bloembergen et S. Wang, *Phys. Rev.*, 93, 1954, p. 72.
([4]) J. P. Goldsborough, M. Mandel et G. E. Pake, *Phys. Rev. Lett.*, 4, 1960, p. 13.
([5]) P. W. Anderson et P. R. Weiss, *Rev. Mod. Phys.*, 25, 1953, p. 269.
([6]) J. G. Théobald, *Thèse*, Besançon, 1962.
([7]) N. Bloembergen, S. Shapiro, P. S. Pershan et J. O. Artman, *Phys. Rev.*, 114, 1959, p. 445.
([8]) P. W. Anderson, *J. Phys. Soc. Japan*, 9, 1954, p. 316.

(*Institut d'Électronique, Faculté des Sciences,*
P. B. 4, *Orsay, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Influence de l'azote sur l'émission de lumière dans l'argon excité par des particules α, en présence d'un champ électrique.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Teyssier**, **Daniel Blanc** et **Henri Brunet**, présentée par M. Francis Perrin.

On étudie les modifications apportées aux courbes h (E) par la présence d'azote dans l'argon, h étant l'amplitude de l'impulsion, E l'intensité du champ électrique appliqué. En faibles concentrations, l'azote favorisera l'émission de lumière due au champ électrique; par contre, en forte quantité, il inhibe la scintillation.

L'étude de la fluorescence des gaz rares excités par des particules α et soumis à un champ électrique E uniforme a mis en évidence l'existence d'un phénomène d'amplification dû au champ [(1), (2), (3)]. Pour des valeurs suffisamment élevées de E et des particules monocinétiques, les courbes h (E) donnant l'amplitude de l'impulsion sont linéaires (3). On attribue ce phénomène à un processus électronique : les électrons accélérés par le champ seraient capables de provoquer de nouvelles excitations. Il faut préciser le rôle des impuretés, toujours important dans ce genre de phénomènes, dans le mécanisme de l'émission lumineuse; on étudie ici les mélanges argon-azote.

La chambre à scintillations comporte deux électrodes planes, parallèles, entre lesquelles règne un champ électrique uniforme; un faisceau collimaté de particules α venant d'une source de ^{210}Po possède une direction perpendiculaire à celle du champ. Les photons produits traversent une fenêtre de silice de synthèse et pénètrent dans un photomultiplicateur du type ultraviolet; le domaine de longueurs d'onde étudié est déterminé par la courbe de réponse spectrale de la photocathode du photomultiplicateur (2 200 à 5 000 Å).

La pression totale des mélanges est de 450 torr; l'argon contient, comme impuretés, environ 10.10^{-6} d'azote et 20.10^{-6} d'oxygène; E peut atteindre 1800 V.cm^{-1}. Les courbes h (E) ont la même forme, quelle que soit la concentration en azote (*fig.* 1). Cependant, pour des concentrations inférieures à 3 %, les pentes des régions linéaires sont plus grandes que celle qui correspond à l'argon pur : pour E = 1100 V.cm^{-1}, le coefficient de multiplication est de 38 avec 1 % d'azote en volume, alors qu'il est seulement de 13,5 pour l'argon pur. Au-dessus de 3 %, le seuil de la zone d'amplification est de plus en plus élevé, au fur et à mesure que la concentration en azote augmente.

Ces résultats montrent que :

1° On n'a pu mettre en évidence, contrairement à ce qu'indique Tavendale (4), l'existence d'une recombinaison ionique radiative.

2° La présence d'azote en faible quantité augmente de façon très sensible le coefficient de multiplication. Il semble que les électrons excitent les

atomes d'argon sur leurs niveaux métastables ($^3P_2$ et $^3P_0 = 11,5$ et $11,7$ eV); la présence d'azote provoque la destruction de ces états métastables, et favorise ainsi la collection de lumière.

3° En forte concentration, l'azote éteint la luminescence. D'une part, il abaisse la température électronique et supprime la création de lumière

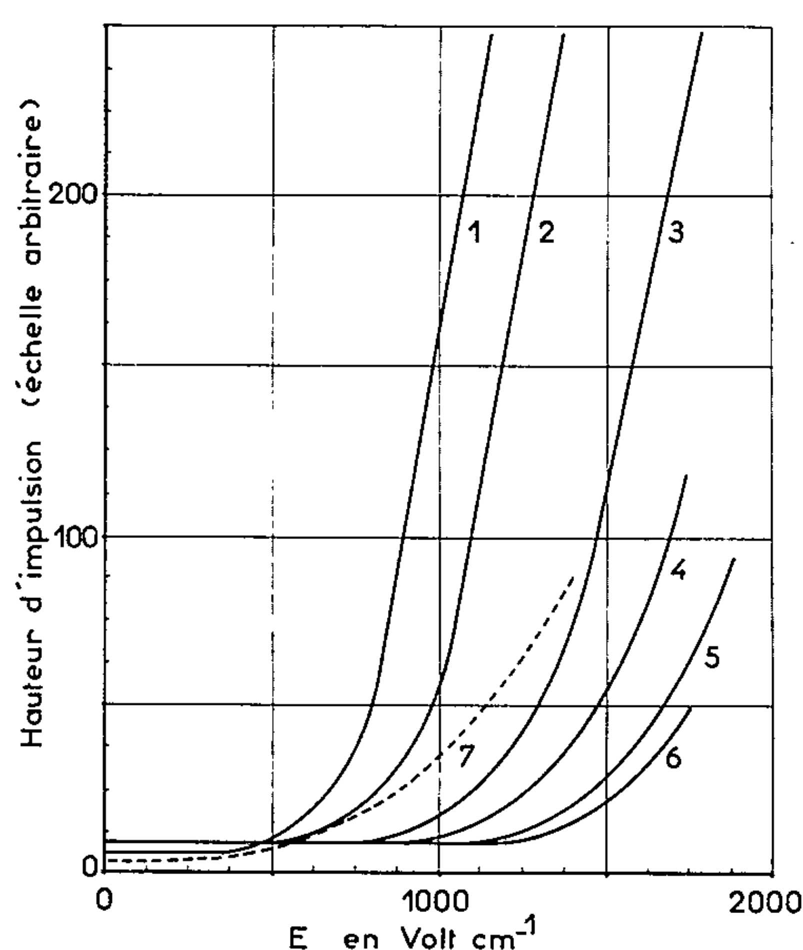


Fig. 1. — Concentrations d'azote en volume : 1, 1 %; 2, 2,5 %; 3, 3,3 %; 4, 5 %; 5, 6,8 %; 6, 8,3 %; 7, 0 %.
(Les courbes 3, 4, 5 et 6 ne sont pas confondues pour les faibles valeurs du champ.)

due aux collisions élastiques d'atomes d'argon et d'électrons. D'autre part, il se produit des transferts non radiatifs d'énergie sur les atomes d'azote (collisions non radiatives des molécules d'azote excitées, formation de

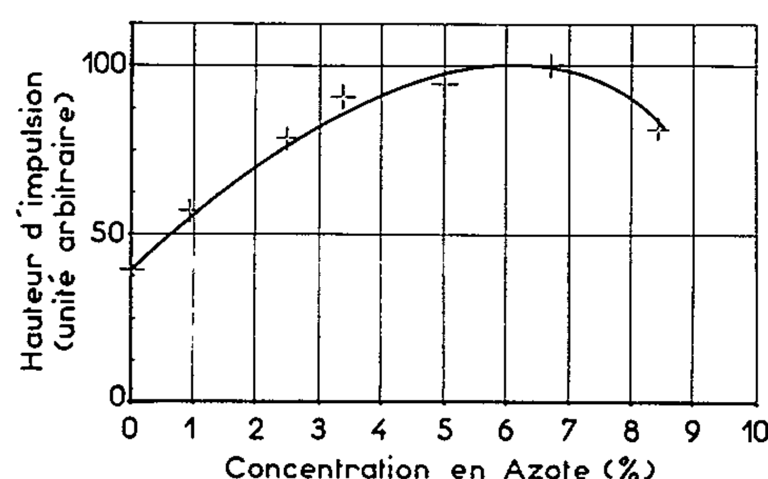


Fig. 2. — Concentration optimale d'azote dans l'argon, en l'absence de champ électrique.

molécules N_4, etc.). Une étude spectrographique devrait fournir des renseignements intéressants à cet égard.

On a déterminé également la concentration optimale d'azote, en l'absence de champ électrique (*fig.* 2) : elle est de l'ordre de 6 % en volume, ce qui confirme certains résultats antérieurs [(1), (5)].

En définitive, dans le domaine de longueurs d'onde considéré, la concentration optimale d'azote, pour l'émission de lumière due aux électrons, est beaucoup plus faible que dans le cas de la désexcitation directe des atomes d'argon.

(*) Séance du 1er février 1965.

(1) L. Koch, *Thèse Docteur-Ingénieur*, n° 260, Paris, 1959.
(2) A. Szymanski et J. A. Herman, *J. Chim. Phys.*, 60, 1963, p. 379.
(3) J.-L. Teyssier, D. Blanc et A. Godeau, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2458.
(4) A. J. Tavendale, *Rev. Sc. Instr.*, 32, 1961, p. 1399.
(5) C. Eggler et C. M. Huddleston, *Nucleonics*, 14, 1956, p. 34.

(*Centre de Physique nucléaire,*
Faculté des Sciences de Toulouse,
118, *route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Spectromètre avec compensation pour l'analyse magnétique des particules de haute énergie.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Bizot, Jean Buon, Jacques Lefrançois, Jean Perez y Jorba** et **Philippe Roy**, présentée par M. Francis Perrin.

On a établi le principe d'un spectromètre magnétique où une compensation de la cinématique est réalisée et permet d'utiliser une grande ouverture angulaire. Le spectromètre a été réalisé et ses propriétés vérifiées par la méthode du fil flottant, puis par la détection de particules de haute énergie.

Introduction. — Pour analyser les particules émises dans une réaction nucléaire, ayant une très petite section efficace, il est important d'utiliser un spectromètre magnétique acceptant un angle solide aussi grand que possible. Mais cet angle solide est en particulier limité par l'ouverture du spectromètre dans le plan de la réaction. En effet on ne peut choisir cette ouverture très grande car, la quantité de mouvement des particules variant avec leur angle d'émission, la résolution est directement liée à cette ouverture. Celle-ci pourrait être améliorée si l'on pouvait compenser cette variation de la quantité de mouvement. Pour ceci il faut faire converger en un même point d'un plan focal toutes les particules émises à différents angles et venant d'un même point de la cible. C'est ce que nous appellerons un plan focal « avec compensation ».

Étude théorique. — Nous avons étudié un spectromètre pour analyser des protons de 850 MeV/c émis à un angle de 40° dans la diffusion élastique électron-proton :

$$e^- + p \rightarrow e^- + p,$$

produite dans une cible d'hydrogène par des électrons de 950 MeV. La figure 1 donne un schéma du spectromètre constitué de deux lentilles quadrupolaires et d'un aimant de déviation. Dans cette diffusion élastique la quantité de mouvement des protons varie de 1,1 % quand leur angle de diffusion varie de 0,01 rad au voisinage de 40°.

Considérons un proton n° 1 (*fig.* 1) émis à un angle plus petit que le rayon moyen. Il a une énergie E_1 plus grande que celle E_0 du rayon moyen. Il est donc moins dévié que celui-ci et sa trajectoire recoupe celle du rayon moyen avant le plan focal ordinaire du spectromètre. Inversement un proton n° 2, émis à un angle plus grand, a une énergie E_2 plus petite et sa trajectoire recoupe aussi celle du rayon moyen avant le plan focal.

Le calcul au premier ordre de l'optique magnétique montre que les trajectoires de ces deux protons recoupent le rayon moyen en un même point, qui est donc un foyer « avec compensation » :

Soit M la matrice de transport entre le plan de la cible et le plan focal ordinaire du spectromètre :

$$\begin{pmatrix} x' \\ \theta' \\ \dfrac{\Delta P'}{P} \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} x \\ \theta \\ \dfrac{\Delta P}{P} \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad M = \begin{pmatrix} G & 0 & \dfrac{1}{D} \\ \Gamma & \dfrac{1}{G} & A \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Au voisinage du rayon moyen une variation $\Delta\theta$ de l'angle d'émission d'un proton entraîne une variation de la quantité de mouvement : $k\Delta\theta$.

En tenant compte de cette variation, la matrice de transport est

$$M = \begin{pmatrix} G & \dfrac{k}{D} & \dfrac{1}{D} \\ \Gamma & \dfrac{1}{G} + kA & A \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

et les trajectoires des protons convergent en un foyer « avec compensation » situé à une distance L du foyer ordinaire :

$$L = -k \frac{G}{D(1 + kGA)}.$$

Dans le cas illustré par la figure 1, k et G sont négatifs; et le plan focal « avec compensation » est situé avant le plan focal ordinaire.

En plus on peut voir que le grandissement linéaire G′ dans le plan focal « avec compensation » est plus petit que G dans le plan focal ordinaire. En effet on a

$$G' = G\left(1 - \frac{k\Gamma}{D(1 + kGA)}\right),$$

et ici k et Γ sont négatifs. Ceci améliore aussi la résolution dans le plan focal « avec compensation ». Au contraire si l'aimant de déviation avait dévié les protons en les éloignant du faisceau d'électrons, le plan focal

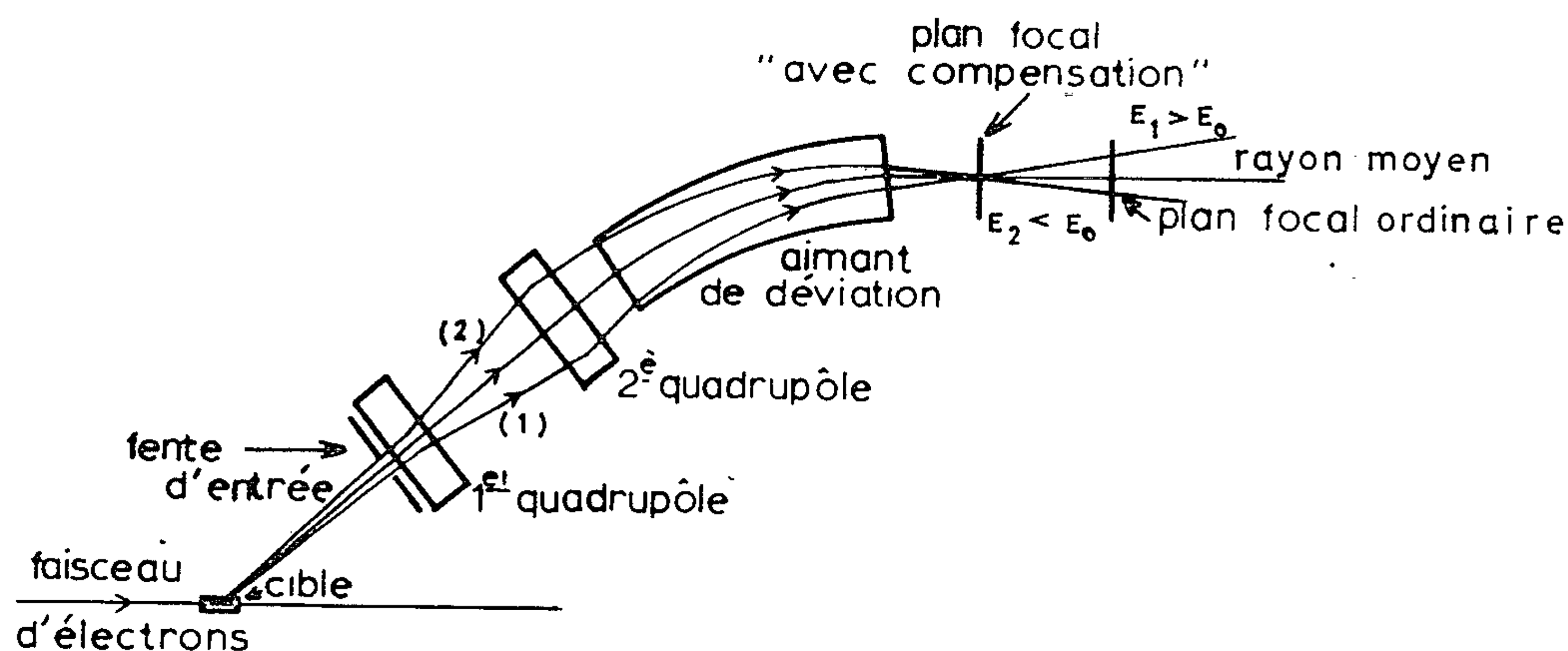


Fig. 1.

« avec compensation » eut été situé après le plan focal ordinaire et le grandissement linéaire G′ eut été plus grand que G.

Remarquons enfin que cette compensation de la variation de la quantité de mouvement avec l'angle d'émission n'est pas totale. En effet la diffusion multiple subie par les protons dans la cible entraîne une variation $\Delta\theta$ de l'angle d'émission sans variation de la quantité de mouvement. De même la diffusion multiple des électrons entraîne une variation $\Delta P/P$ de la quantité de mouvement sans variation $\Delta\theta$ de l'angle d'émission.

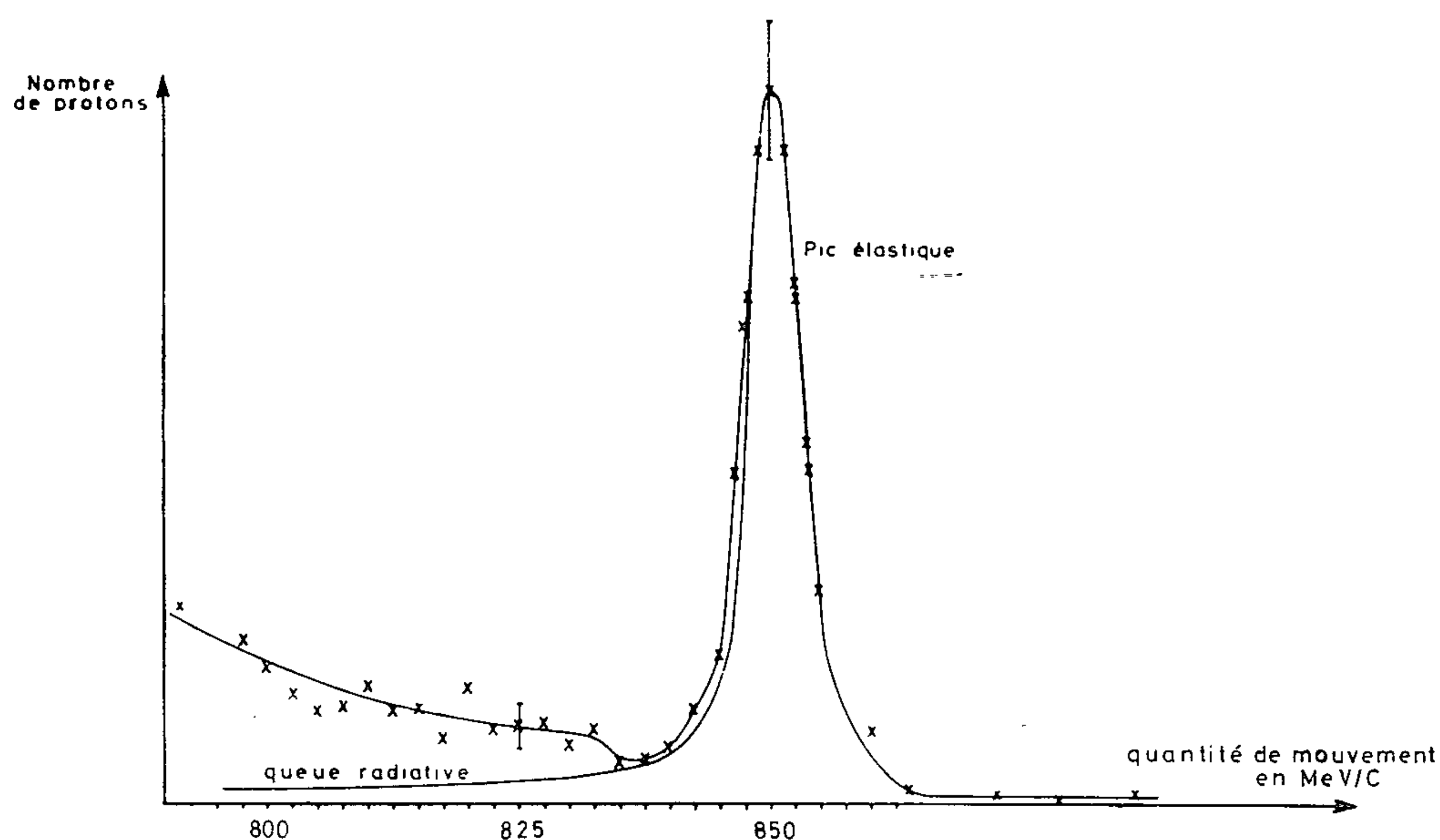


Fig. 2.

Étude expérimentale. — Sur le spectromètre construit d'après cette étude nous avons vérifié par la méthode du fil flottant l'existence de ce plan focal « avec compensation ». Nous avons trouvé qu'il est situé 89 cm avant le plan focal ordinaire et que le grandissement linéaire G′ est 0,1.

Nous avons également étudié la résolution obtenue dans le plan focal « avec compensation » en traçant le spectre des protons diffusés élastiquement à l'aide d'un petit compteur placé dans ce plan (*fig.* 2). La largeur à mi-hauteur du pic élastique obtenu est 0,9 %.

Avec l'ouverture du spectromètre utilisé : 0,026 rad la largeur du pic élastique mesurée dans le plan focal ordinaire eut été 3,2 % environ. Pour diminuer cette largeur jusqu'aux 0,9 %, obtenus avec notre système compensé, il eut fallu diminuer la longueur de la cible et l'ouverture du spectromètre. Alors on aurait réduit le taux de comptage d'un facteur 10.

Nous avons utilisé ce spectromètre de grande ouverture pour analyser les protons de la diffusion élastique électron-proton. Le faisceau de protons à la sortie du spectromètre était ainsi suffisamment intense pour mesurer leur polarisation à l'aide d'une diffusion sur du carbone [1].

Conclusion. — Des systèmes analogues doivent se révéler très précieux pour un grand nombre d'études de physique nucléaire ou de physique des hautes énergies.

Il arrive en effet très fréquemment que l'angle solide des spectromètres magnétiques ordinaires est limité non par leur ouverture angulaire mais par la variation cinématique de la quantité de mouvement des particules détectées en fonction de l'angle.

(*) Séance du 1er février 1965.

(1) J.-C. BIZOT, J. M. BUON, J.-LEFRANÇOIS, J. PEREZ Y JORBA et P. ROY, *Phys. Rev. Lett.*, 11, no 10, 1963, p. 480.

(*École Normale Supérieure, Laboratoire de l'Accélérateur linéaire,* Bâtiment 200, *Orsay, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Corrections à la loi de Bethe et Heitler aux basses énergies.* Note (*) de M. **Jean Huck**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

Un certain désaccord existe entre les valeurs expérimentales de la section efficace de production de paires d'électrons par un rayonnement γ et les valeurs théoriques calculées par Bethe et Heitler [1]. Pour les grandes énergies, il a pu être expliqué par des considérations théoriques tenant compte de l'influence de la distorsion coulombienne sur les fonctions d'onde ultrarelativistes des électrons [2]. Près du seuil de production ($2\,mc^2$), l'abandon de l'approximation de Born, et l'utilisation de la méthode beaucoup plus légitime des ondes partielles conduisent à des expressions très complexes, telles que les valeurs numériques correspondantes qui ont pu être obtenues seulement dans quelques cas [3] sont nettement supérieures à celles de Bethe et Heitler et paraissent sensiblement voisines des résultats expérimentaux. Cependant, ces derniers, très fragmentaires dans ce domaine, présentent parfois des divergences assez grandes [4].

Afin d'étudier les variations de la section efficace totale en fonction de l'énergie du rayonnement, on a procédé à différentes mesures absolues en utilisant pour cible un cristal de NaI(Tl) et en détectant le phénomène par l'intermédiaire des deux quanta de 511 keV émis lors de l'annihilation du positon. Le dispositif expérimental est un spectromètre à scintillations et à paires du type lent-rapide. Par rapport à l'emploi d'une cible inerte il présente l'avantage de donner simultanément les sections efficaces correspondant aux différentes énergies des rayonnements d'un même isotope (^{59}Fe, ^{60}Co, ^{24}Na) et aussi d'évaluer avec une précision accrue le bruit de fond dû aux diffusions multiples.

La section efficace totale σ est liée à l'aire R du « pic de paires » par la relation

$$R = I_0 \sigma \int_0^l \frac{e^{-\mu_0 x}}{\left(1 + \dfrac{x}{x_0}\right)^2} S(x)\, dx,$$

dans laquelle I_0 désigne le nombre de photons atteignant la cible, μ_0 le coefficient total d'absorption du rayonnement primaire, x_0 la distance de la source à la cible, l la longueur de la cible et $S(x)$ l'efficacité de détection simultanée des rayonnements de 511 keV.

L'efficacité de détection a été déterminée en déplaçant une source de positons (^{22}Na, ^{64}Cu) à l'intérieur d'un absorbant identique au scintillateur-cible, et en mesurant le taux de coïncidences entre les rayonnements de 511 keV.

Cette méthode est exposée en détail dans un article à paraître au *Journal de Physique*.

On a rassemblé dans le tableau suivant les valeurs obtenues expérimentalement avec divers isotopes, ainsi que les valeurs théoriques de Bethe et Heitler, calculées à partir d'une formule approchée ([5]); cette formule, dans laquelle k désigne l'énergie du rayonnement (exprimée en prenant mc^2 comme unité) est reproduite ci-dessous :

$$\sigma_B = \frac{2\pi}{3}\left(\frac{k-2}{k}\right)^3\left(1+\frac{k-2}{8}-\frac{(k-2)^2}{400}\right)\overline{\varphi},$$

$$\overline{\varphi} = \alpha Z^2 r_0^2.$$

On peut remarquer que la valeur expérimentale de la section efficace à 2,76 MeV est très voisine de la valeur théorique calculée par Bethe et Heitler. Ce résultat est en accord avec les mesures expérimentales d'autres auteurs et confirme la validité de l'évaluation de l'efficacité de détection.

	Isotopes.							
	^{86}Rb.	^{59}Fe.	^{65}Zn.	^{60}Co.	^{59}Fe.	^{60}Co.	^{24}Na.	^{24}Na.
Énergies (MeV)...	1,08	1,088	1,11	1,17	1,29	1,325	1,38	2,76
σ_B (mb)	0,55	1,20	1,8	7,47	30,93	45,62	67,39	1239
σ (mb)	1,1	2,2	3,8	10,6	44,2	60,5	86,4	1394

Le traitement de ces résultats par la méthode des moindres carrés a permis d'établir la relation suivante :

$$\sigma = \sigma_B\left(1+\frac{c}{k-2}\right), \qquad \text{avec} \quad c = 0,2 \text{ pour } Z = 53.$$

On peut rapprocher cette expression de celle que d'autres auteurs ont obtenue en considérant les variations de la section efficace avec le numéro atomique de la cible ([6]) :

$$\sigma = \sigma_B(1 + bZ^2).$$

La valeur de b est de $3,39.10^{-5}$ pour le rayonnement de 2,62 MeV du thorium C″ et de $1,63.10^{-4}$ pour le rayonnement de 1,17 et 1,33 MeV du ^{60}Co.

D'après les deux relations précédentes, on peut exprimer la section totale efficace près du seuil à l'aide de la section de Bethe et Heitler et d'un facteur correctif dépendant de k et de Z :

$$\sigma = \sigma_B\left(1+\frac{aZ^2}{k-2}\right), \qquad \text{avec} \quad a = (8,4 \pm 3,2).10^{-5}.$$

La valeur de la constante a été déterminée en utilisant les résultats expérimentaux obtenus avec le plomb ([4]) et nos propres mesures avec l'iode. La dernière expression de σ donne des résultats qui sont en accord avec les valeurs numériques calculées à partir d'un traitement théorique du problème en interaction liée, basé sur la méthode des ondes partielles ([3]).

(*) Séance du 1er février 1965.

(1) W. HEITLER, *The Quantum Theory of Radiation*, 3rd edition, Oxford, Clarendon Press.

(2) H. A. BETHE et L. C. MAXIMON, *Phys. Rev.*, 93, 1954, p. 768; D. S. MOROI et C. L. HAMMER, *Nuovo Cimento*, 30, 1963, p. 1396.

(3) J. C. JAEGER et H. R. HULME, *Proc. Roy. Soc.*, A, 153, 1936, p. 443; J. HUCK, *Thèse de doctorat ès sciences*, Lyon, 1964.

(4) V. SHKOLNIK et L. STANDIL, *Canad. J. Phys.*, 35, 1957, p. 1156.

(5) J. HUCK, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 917.

(6) P. SCHMID et P. HUBER, *Helv. Phys. Acta*, 27, 1954, p. 152.

(Centre de Physique Nucléaire,
Boulevard de l'Hippodrome, Villeurbanne, Rhône.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de facteurs de l'échange de constituants entre gaz et liquide dans une rectification.* Note (*) de MM. **Henry Brusset** et **Jean-Claude Mommeja**, présentée par M. Paul Pascal.

Étude du rôle des paramètres géométriques des colonnes, c'est-à-dire de la hauteur et du diamètre de ces dernières, ainsi qu'une étude de l'influence de l'adiabaticité sur la rectification. Pour ce faire, nous avons utilisé diverses colonnes et pour chacune nous avons opéré avec trois compositions du mélange *n*-heptane-toluène.

Nous avons déterminé l'efficacité des colonnes en nous référant à la variation du nombre d'unités de transfert entre le haut et le bas de la colonne. Ce nombre est défini comme suit, pour une colonne vide où la rectification a lieu sous reflux total :

$$\Delta N_G = \int_{x_B}^{x_H} \frac{dx}{y^* - x},$$

où ΔN_G est la variation du nombre d'unités de transfert, x le titre molaire en heptane de la phase liquide, les indices B et H désignent respectivement le bas et le haut de la colonne et y^* la composition molaire de la phase vapeur en équilibre avec le mélange liquide de composition x. Nous avons exprimé ΔN_G en fonction du nombre de Reynolds en phase vapeur, défini par

$$(\mathrm{Re})_G = \frac{4 V \rho_L}{\pi d \mu_G \theta},$$

où V est le volume de la cavité jaugée, ρ_L la masse volumique du mélange liquide, d le diamètre de la colonne, μ_G la viscosité de la phase vapeur et θ le temps de remplissage de la cavité jaugée.

L'appareillage que nous avons utilisé correspond à deux types de colonnes :

a. Colonne à trois enceintes concentriques utilisée pour l'étude du rôle de l'adiabaticité;

b. Colonnes à gaine de vide simple utilisées pour l'étude du rôle de la hauteur et du diamètre.

Dans tous ces travaux, tout l'appareillage, hormis la colonne proprement dite, reste le même, donc les effets de bout sont les mêmes pour toutes ces colonnes.

1. *Rôle de la hauteur.* — Pour étudier le rôle de la hauteur, nous avons utilisé deux colonnes, B_1 et B_2, ayant respectivement 17 et 33 cm de hauteur. Nous avons alors noté un accroissement de l'efficacité lorsque

nous passions de B_1 à B_2, mais cet accroissement n'est pas proportionnel à la hauteur; ceci correspond à l'existence d'un effet de bout des colonnes.

Les courbes obtenues sont des droites de pente négative lorsqu'on porte $\log(\Delta N_G)$ en fonction de $\log(Re)_G$.

Pour les trois compositions x du mélange, nous obtenons trois droites de pentes voisines et telles que si la composition en heptane croît, pour un même nombre de Reynolds, l'efficacité croît.

Par exemple pour un nombre de Reynolds $(Re)_G = 2\,800$, nous avons :

x.	h_1 (cm).	ΔN_G.	h_2 (cm).	ΔN_G.
0,53	17	2,20	33	2,65
0,35	17	1,85	33	2,15
0,15	17	1,35	33	1,9

2. *Rôle du diamètre.* — Pour étudier le rôle du diamètre, nous avons utilisé quatre colonnes B_3, B_4, B_5, B_6 possédant toutes une hauteur de 58 cm, mais dont les diamètres sont respectivement de 14 mm pour B_3, 10 mm pour B_4, 7 mm pour B_5 et 4,5 mm pour B_6.

Nous avons noté un accroissement de l'efficacité corrélatif à une diminution du diamètre, pour un même nombre de Reynolds et une même composition de titre molaire x en heptane.

Par exemple, pour un nombre de Reynolds $(Re)_G = 4\,000$, nous avons :

x.	0,50.	0,50.	0,50.	0,50.	0,38.	0,38.	0,38.	0,38.	0,17.	0,17.	0,17.	0,17.
d (mm).	14	10	7	4,5	14	10	7	4,5	14	10	7	4,5
ΔN_G...	2,7	3,5	4,1	5,2	2,6	3,2	3,5	4	2,4	3,0	3,3	3,4

3. *Étude des facteurs d'adiabaticité.* — Nous avons utilisé la colonne dotée de trois enceintes, l'enceinte interne constituée par la colonne centrale est le siège de la rectification étudiée, l'enceinte médiane est parcourue par une vapeur d'un liquide de même composition que le mélange étudié, et l'enceinte externe est vide. Quand l'enceinte médiane ou l'enceinte externe n'est pas utilisée on y laisse entrer l'air.

Pour un mode déterminé d'échanges thermiques très limités avec le milieu extérieur, l'efficacité de la rectification décroît lorsque croît le nombre de Reynolds du gaz et la variation de la quantité ΔN_G en fonction de $(Re)_G$ est linéaire pour des nombres de Reynolds $(Re)_G$ inférieurs à 8 000. Pour les nombres de Reynolds un peu supérieurs à 8 000, ΔN_G varie très peu avec Re_G.

x.	$(Re)_G$.	Enceintes utilisées.	ΔN_G.
0,18	12 000	1 + 2 + 3	1,6
0,18	12 000	2 + 3	1,69
0,18	12 000	1 + 3	1,77
0,18	2 200	1 + 2 + 3	2,2
0,18	2 200	2 + 3	2,35
0,18	2 200	1 + 3	2,5

L'efficacité est d'autant plus grande que l'adiabaticité est moins bien assurée comme le montrent les résultats ci-dessus (nous désignons par 1 l'enceinte de vide, par 2 l'enceinte secondaire et par 3 la colonne centrale où est étudiée la rectification).

Mais il est d'autant plus difficile d'obtenir de faibles nombres de Reynolds que l'adiabaticité est moins bien réalisée.

(*) Séance du 1er février 1965.

(*Centre de Recherches de Chimie,*
École Centrale des Arts et Manufactures,
1, *rue Montgolfier, Paris,* 3e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesure de la variation d'enthalpie d'hydrolyse du propionate de méthyle au microcalorimètre différentiel Tian-Calvet* [(1), (2)]. Note (*) de Mlle **Lucienne Lagarde** et Mme **Danielle Clary**, présentée par M. Georges Champetier.

Grâce au microcalorimètre on a pu faire une mesure directe de la variation d'enthalpie d'hydrolyse du propionate de méthyle et des chaleurs de dissolution des corps réagissants et formés. On en a déduit la variation d'enthalpie d'hydrolyse entre corps purs.

On se propose de mesurer la variation d'enthalpie de la réaction



$$C_2H_5COOCH_3 + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5COOH + CH_3OH.$$

L'eau et le propionate de méthyle n'étant pas miscibles en toutes proportions, nous utiliserons comme solvant commun le méthanol. Ce choix présente l'avantage de ne pas introduire un constituant nouveau, il a l'inconvénient de déplacer l'équilibre dans le sens de l'estérification. Les expériences sont réalisées à la température de 27,4°C. La réaction étant très lente on opère en présence d'un catalyseur, l'acide chlorhydrique.

1° La réaction d'hydrolyse est effectuée dans le microcalorimètre en mélangeant une solution A de propionate de méthyle et une solution B d'acide chlorhydrique, toutes deux dans du méthanol aqueux.

Au temps zéro le système comporte : a moles d'ester + b moles d'eau + le solvant S (quantité définie de méthanol contenant en solution l'acide chlorhydrique pur).

2° A l'instant t, x moles d'ester et x moles d'eau ont réagi pour donner x moles de méthanol et x moles d'acide propionique; l'état t du système est alors défini par :

$a - x$ moles d'ester et $b - x$ moles d'eau dissoutes dans S;

x moles d'acide propionique et x moles de méthanol dissoutes dans S;

S (le solvant).

Des dosages alcalimétriques faits à des intervalles de temps réguliers permettent de tracer la courbe donnant le nombre de moles d'ester hydrolysé (ou de propanoïque formé) en fonction du temps. Cette étude cinétique est faite dans un thermostat également réglé à 27,4 °C.

Considérons le système aux instants t_1 et t_2, où respectivement x_1 et x_2 moles d'ester ont été hydrolysées. Soit q la chaleur dégagée par la réaction entre ces deux instants et déterminée au microcalorimètre (expérience thermochimique fondamentale). La chaleur Q pour une mole transformée est donnée par : $Q = q(x_2 - x_1)^{-1}$; Q correspond à la chaleur de réaction où les différents constituants sont en solution dans un liquide d'une certaine composition.

3° Notre but étant de déterminer l'enthalpie de réaction entre corps purs, nous devons faire intervenir les corrections portant sur les chaleurs

de dissolution des corps réagissants et des corps formés. Nous considérons alors un cycle de transformations qui comporte entre les états t_1 et t_2, deux états intermédiaires I et II (*voir* composition, tableau I) caractérisés par le fait que les quantités de corps réagissants ou de corps formés entre t_1 et t_2 sont prises à l'état pur, c'est-à-dire non dissoutes.

TABLEAU I.

Différents constituants	État I. Moles dissoutes.	État I. Moles non dissoutes.	État II. Moles dissoutes.	État II. Moles non dissoutes.
Moles d'ester	$a - x_2$	$x_2 - x_1$	$a - x_2$	-
» d'eau	$b - x_2$	$x_2 - x_1$	$b - x_2$	-
» de propanoïque	x_1	—	x_1	$x_2 - x_1$
» de méthanol	x_1	—	x_1	$x_2 - x_1$

Le passage de l'état I à l'état t_1 correspond à la dissolution simultanée de $x_2 - x_1$ moles d'ester pur et de $x_2 - x_1$ moles d'eau pure dans un liquide σ dont la composition est donnée dans les colonnes 2 ou 4 du tableau I; après dissolution, on obtient la composition du milieu réactionnel à l'instant t_1. Si q_1 est la chaleur de dissolution de $(x_2 - x_1)$ moles de corps réagissants, pour une mole on aura

$$Q_1 = q_1 (x_2 - x_1)^{-1}.$$

De même, le passage de l'état II à l'état t_2 se rapporte à la dissolution de $(x_2 - x_1)$ moles de corps formés (méthanol et propanoïque) dans le même liquide σ. Il donne cette fois la chaleur molaire de dissolution Q_2 des corps formés.

Le passage de l'état I à l'état II traduit l'hydrolyse de $(x_2 - x_1)$ moles d'ester, les divers constituants étant à l'état pur. La chaleur molaire de cette réaction est donc la chaleur d'hydrolyse X cherchée qui est donnée par la relation

$$Q = -Q_1 + X + Q_2.$$

4° Pour réaliser pratiquement le liquide σ, au temps zéro nous effectuons le mélange σ' comportant $(a - x_2 + x_1)$ moles d'ester et $(b - x_2 + x_1)$ moles d'eau + S (le solvant). Une étude cinétique permet de déterminer le temps t_3 où x_1 moles d'ester sont hydrolysées. A ce temps t_3, le liquide σ est réalisé.

RÉSULTATS. — *a. Mesure de la chaleur de réaction* Q *entre corps dissous.* — Dans la cellule laboratoire à l'instant zéro, nous déclenchons la réaction en mélangeant deux volumes de la solution A (0,6 mole d'ester + 80 cm³ d'eau + méthanol pour porter le volume à 200 cm³) et un volume de la solution B (64 cm³ de HCl aqueux 2,95 N portés à 100 cm³ avec du méthanol). Après 6 h 30 environ, l'équilibre est atteint.

Le thermogramme obtenu $dq/dt = f(t)$ (*fig.* 1) après l'enregistrement du zéro expérimental (OC) montre, au moment où la réaction commence (C), un échauffement important, quasi instantané, dû au mélange des solutions A et B, puis un retour rapide au zéro (CDE); la réaction d'hydrolyse devient alors prépondérante, on observe un refroidissement (EF) et un lent retour au zéro (FGH). Seule cette dernière partie de la courbe (GH) est utilisée dans la détermination de Q, l'effet thermique du mélange étant devenu nul.

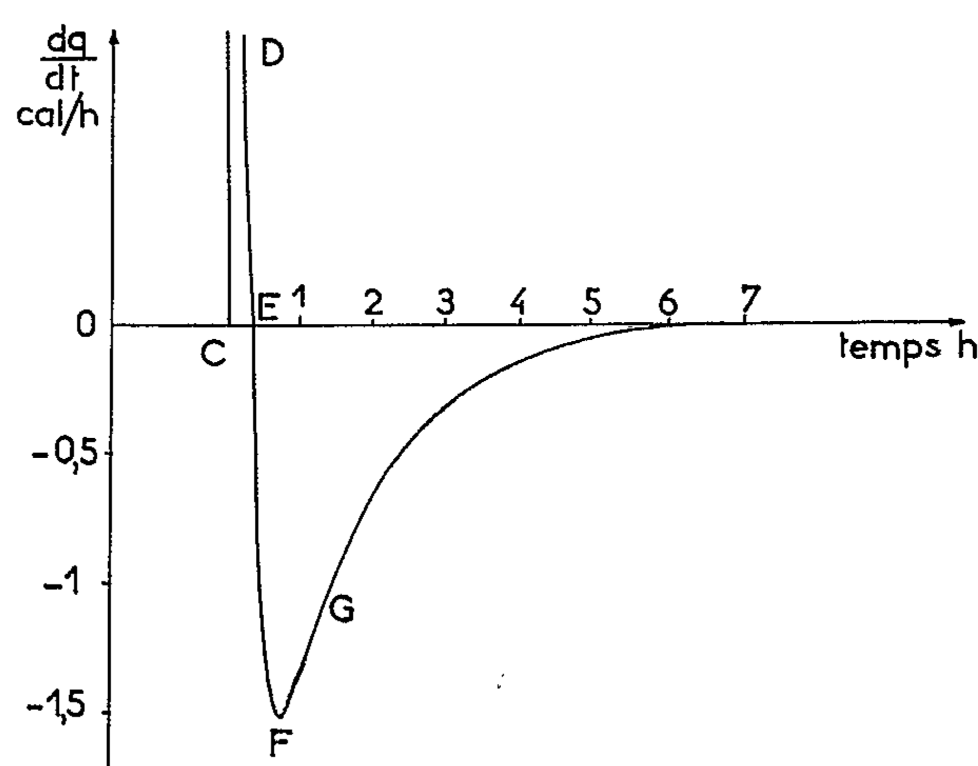


Fig. 1. — Thermogramme d'hydrolyse.

La quantité de chaleur q correspondant à l'hydrolyse de $x_2 - x_1$ moles d'ester dans le milieu réactionnel est obtenue en mesurant l'aire de la courbe $dq/dt = f(t)$ entre les instants t_1 et t_2; x_1 et x_2 sont donnés par l'étude cinétique de la réaction.

Q a été déterminé pour deux intervalles de temps différents

1° $t_2 - t_1 = 3$ h 30; $x_2 - x_1 = 0{,}762 . 10^{-3}$ moles; $Q = -1018$ cal;
2° $t_2 - t'_1 = 4$ h $x_2 - x'_1 = 1{,}050 . 10^{-3}$ moles; $Q' = -1102$ cal.

Sur chacune des valeurs Q et Q', moyennes de nombreuses expériences, l'erreur maximale est de 3 %, l'écart entre ces deux valeurs pouvant être attribué à la différence des chaleurs de dilution des constituants dans des milieux réactionnels non identiques.

b. Mesure des chaleurs de dissolution des constituants. — Les chaleurs de dissolution étant quasi instantanées, on peut utiliser le microcalorimètre en balistique. La dissolution se fait dans un milieu qui évolue, mais la vitesse de la réaction d'hydrolyse est très faible par rapport aux vitesses de dissolution des réactifs et les mesures de Q_1 et Q_2 restent précises (3).

Comme nous l'avons indiqué, nous mesurons, d'une part la chaleur de dissolution Q_1 des corps réagissants et, d'autre part, celle des corps formés Q_2 dans un liquide σ. Les thermogrammes obtenus (*fig.* 2) mettent en évidence

dans les deux cas un refroidissement lent analogue à celui de la portion de courbe GH de la figure 1 ; un pic très aigu apparaît au moment de la dissolution et traduit un refroidissement très intense.

Q_1 et Q_2 sont déterminés pour les deux intervalles de temps précédents :

$$t_2 - t_1 = 3\text{ h }30 ; \quad Q_1 = -674 ; \quad Q_2 = -812 ;$$
$$t_2 - t'_1 = 4\text{ h} ; \quad Q'_1 = -794 ; \quad Q'_2 = -1015.$$

L'erreur relative sur chacune des mesures est de l'ordre de 2 %.

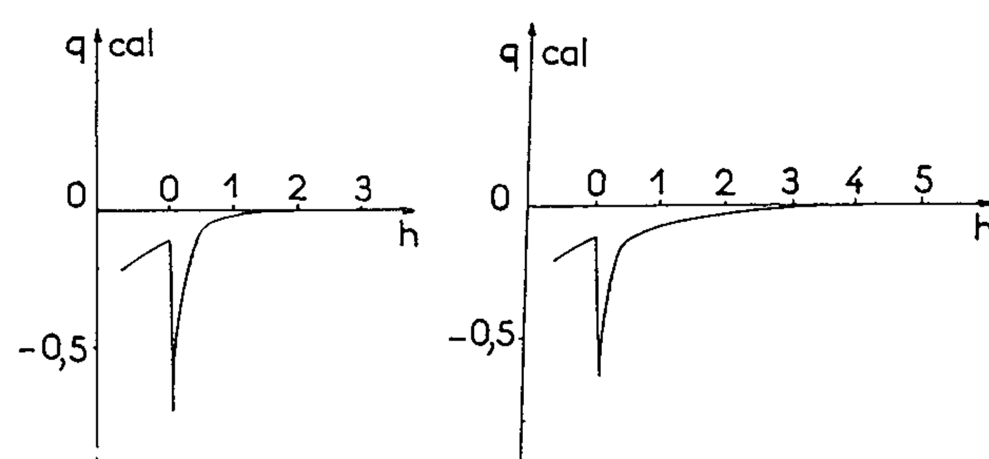


Fig. 2.

A droite : Dissolution de l'ester et de l'eau dans le liquide σ_1 ;
A gauche : Dissolution de l'acide propionique et du méthanol dans le liquide σ_1.

c. Chaleur X *de réaction d'hydrolyse entre corps purs* :

$$X = Q + Q_1 - Q_2.$$

Pour les intervalles de temps $t_2 - t_1$ et $t_2 - t'_1$ on a respectivement pour les valeurs de X : — 898 et — 899 cal.

On obtient donc à la température de 27,4°C pour l'enthalpie de la réaction, $\Delta H = 900$ cal/mole, avec une erreur relative de 5 %.

L'étude de Mme Béranger-Calvet (4) fournit pour l'enthalpie d'hydrolyse de l'acétate d'éthyle à 20,3°C une valeur voisine $\Delta H = 1070$, ce qui paraît normal étant donnée l'analogie de structure de ces deux esters.

(*) Séance du 25 janvier 1965.

(1) E. Calvet et H. Prat, *Microcalorimétrie*, Masson, Paris, 1956.
(2) E. Calvet, *Mesures thermochimiques directes en Chimie organique* (*Thèse*, Paris, 1932).
(3) M. Béranger et A. Tian, *Comptes rendus*, 180, 1925, p. 1907.
(4) M. Béranger et E. Calvet, *J. Chim. Phys.*, 24, 1927, p. 325.

(*Laboratoire de Chimie générale de la Faculté des Sciences, 1, place Victor-Hugo, Marseille, 3e, Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Nature des liaisons interatomiques dans les dioxydes de structure* C4 (*rutile*). Note (*) de M. **Jacques Suchet**, présentée par M. Georges Champetier.

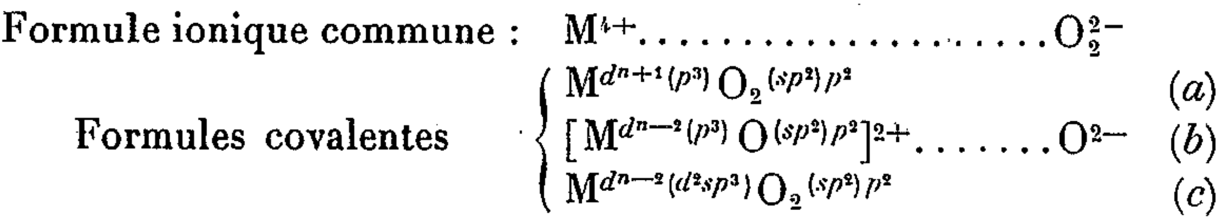
La revue des propriétés électriques et magnétiques permet de préciser les fonctions orbitales rendant compte de l'aspect covalent des liaisons dans ces dioxydes.

Les liaisons formées par les atomes d'oxygène dans la structure C4 sont analogues à celles du bore trivalent dans ses halogénures (fonctions hybrides sp^2). Les atomes métalliques forment les mêmes liaisons que dans la structure du sel gemme. Krebs [1] les y a interprétées par des fonctions p^3 résonnant entre deux groupes de trois voisins, mais ici des fonctions hybrides d^2sp^3 peuvent intervenir. Ces hypothèses, comportant des répartitions électroniques différentes, correspondent à des propriétés électriques et magnétiques distinctes.

Appliquons à une « molécule » MO_2 la règle de Mooser et Pearson généralisée [première condition de la semi-conductibilité [2]] :

$$\frac{n_e}{n_a} + b = 2c$$

(n_e, nombre total d'électrons de liaison; n_a, nombre d'atomes d'oxygène; b, nombre de liaisons directes entre oxygènes; c, nombre de paire communes de liaison par atome d'oxygène lié). Cette règle est vérifiée dans la seconde hypothèse ci-dessus ($n_e = 12$, $n_a = 2$, $b = 0$, $c = 3$), mais pas dans la première ($n_e = 9$) à laquelle correspond donc une conductibilité métallique. Les fonctions p^3 ne la vérifieraient que si un seul atome d'oxygène était lié, l'autre restant sous forme ionique ($n_e = 6$, $n_a = 1$). Mais il faudrait alors envisager une légère distorsion supprimant le centre de symétrie de la structure C4, et la formation de dipôles électriques alignés. Ces différents cas sont indiqués ci-dessous en supposant que le métal M neutre et isolé a la formule électronique $d^n s^2$.


Formule ionique commune : $M^{4+} \ldots\ldots\ldots\ldots O_2^{2-}$

Formules covalentes
- $M^{d^{n+1}(p^3)} O_2^{(sp^2)p^2}$ (*a*)
- $[M^{d^{n-2}(p^3)} O^{(sp^2)p^2}]^{2+} \ldots\ldots O^{2-}$ (*b*)
- $M^{d^{n-2}(d^2sp^3)} O_2^{(sp^2)p^2}$ (*c*)

La seconde condition de la semi-conductibilité requiert une valeur positive de l'ionicité définie par le modèle cristallochimique [2] :

Liaison.	Ionicité (*b*).	Ionicité (*c*).
Ti^{IV}—O	0,57	0,78
V^{IV}—O	0,52	0,76
Cr^{IV}—O	0,49	0,74
Mn^{IV}—O	0,47	0,73
Ge—O	0,38	0,69
Sn—O	0,25	0,63
Pb—O	−0,08	0,47

L'ionicité diminue lorsque le poids atomique augmente et s'annule pour les métaux de la troisième série de transition dans le schéma *b*. Leurs oxydes, de même que PbO_2, seront donc à la limite de l'état métallique dans ce schéma.

Au point de vue magnétique, le schéma *a* ne laisse pas au niveau *d* de l'atome M le même nombre d'électrons que les schémas *b* et *c* :

	Ti	V	Cr	Mn			Ge		
		Nb	Mo	Tc	Ru		Sn		
			W	Re	Os	Ir	Pb		
$n+1=$	3	4	5	6	7	8	13	(*a*)	
$n-2=$	0	1	2	3	4	5	10	(*b*)	(*c*)

La mesure du moment effectif, dont on peut déduire le nombre d'électrons célibataires, fournit donc un critère pour le choix du schéma.

Il est toutefois nécessaire de remarquer que la division du niveau *d*, prévue par la théorie électrostatique du champ cristallin [3] est généralement assez élevée pour qu'on ait des cristaux « à faible spin » où le remplissage du niveau inférieur d_ε (ou t_{2g}) se fait avant celui du niveau supérieur d_γ (ou e_g). Par ailleurs, le niveau d_γ appartenant au niveau liant dans le schéma *c*, le niveau d_ε y a une énergie inférieure et aucun niveau *d* localisé ne peut donc s'y trouver placé entre les niveaux liant et antiliant, c'est-à-dire dans la bande interdite. On prévoira donc en ce cas un mécanisme de semi-conductibilité par bande large. Les niveaux d_ε et d_γ y sont au contraire toujours placés dans le schéma *b*, de sorte qu'un mécanisme par sauts y sera possible. Enfin, la nature des interactions indirectes dépend de l'ionicité des liaisons, les valeurs de celle-ci inférieures à 0,5 étant associées au ferromagnétisme dans les structures B1 et dérivées [2].

Quinze métaux donnent des dioxydes de structure C4. Le diamagnétisme de GeO_2 et SnO_2 n'est compatible qu'avec les schémas *b* et *c*, ce dernier modifié pour que l'hybridation d^2sp^3 se fasse avec le niveau *d* supérieur. Les ionicités des trois oxydes étant positives, on s'attend à observer leur semi-conductibilité (sauf peut-être βPbO_2 dans le schéma *b*). Les conductibilités σ en mhos par centimètre indiquées par Meyer [4] sont 10^{-8} pour GeO_2 et SnO_2, mais 10^3 pour βPbO_2 (schémas *a* ou *b*). TiO_2 est généralement considéré comme un semi-conducteur à bande large et présente un faible paramagnétisme indépendant de la température (schéma *c*). Un passage au schéma *b* sous l'effet de champs électriques élevés n'est pas exclu pour l'oxyde non stœchiométrique [5]. VO_2, au-dessous de 340°K, est un semi-conducteur de faible paramagnétisme et de structure fortement distordue [7] (schéma *b*) et il devient métallique au-dessus de cette température avec 1,3 électron célibataire [6] (schéma *a*). Les propriétés de CrO_2, encore très discutées [$\sigma \sim 10^3$ et minimum au voisinage du point de Curie [8], [9]] semblent celles d'un semi-conducteur par sauts impur ayant deux électrons célibataires (schéma *b*). Le ferro-

magnétisme résulterait d'une ionicité tombée au-dessous de 0,5 pour la liaison $Cr^{IV}—O$.

Le cas de βMnO_2 (pyrolusite) est particulièrement intéressant. Cet oxyde contient trois électrons célibataires, ce qui écarte le schéma *a*. $\sigma = 10^2$ (minimum au voisinage du point de Néel), ce qui en fait un semi-conducteur par sauts probable (schéma *b*), mais l'arrangement hélicoïdal des spins, ainsi que le bas point de Néel, laissent une place au schéma *c*. Il est par ailleurs susceptible d'une « activation » dont dépendent ses qualités comme dépolarisant ou catalyseur chimique. Brenet et Héraud [10] ont montré que l'activation s'accompagne d'une légère diminution du paramètre de maille *a*, tandis que disparaissent les anneaux relatifs aux plans réticulaires d'indices (120) et (200). Or, l'annulation des facteurs de structure correspondants supposerait une diminution de 17 % de la distance Mn—O. Amiel et coll. [11] proposent de l'attribuer à une modification des liaisons, les deux oxygènes étant alors liés différemment au manganèse. Cette idée peut s'appliquer à une transition du schéma *c* au schéma *b*, au cours de laquelle des liaisons identiques de forte ionicité (0,73) sont remplacées par un mélange de deux types de liaisons dont l'un est purement ionique (1,00) et l'autre a une faible ionicité (0,47). Le schéma *b* comporte la possibilité d'exciter un électron du niveau d_ε au niveau d_γ, qui intervient sans doute en catalyse. Une telle transition pourrait être provoquée par un simple champ électrique, ce qui expliquerait ses propriétés ferroélectriques [[12], [13]].

Dans les deuxième et troisième séries, où les données expérimentales sont trop incomplètes pour en tirer des conclusions, l'ionicité plus faible semble entraîner un comportement différent. Ainsi, TcO_2 et ReO_2 présentent tous deux un faible paramagnétisme indépendant de la température [14], ce qui rend probable un schéma proche de *a*. Les propriétés magnétiques de IrO_2 correspondent à 1,95 électrons célibataires [15] mais $\sigma = 0,1$, ce qui rend le schéma *a* douteux. Pour les autres oxydes, nous ne disposons que de valeurs de σ : 10^{-2} pour MoO_2, ReO_2 et OsO_2, mais 10^{-5} pour RuO_2 [4]

En résumé, le schéma *b*, accompagné d'une distorsion de la structure et d'une polarisation spontanée, semble valable en général lorsque l'ionicité est élevée (1re série), mais céderait la place au schéma *c* lorsque le nombre d'électrons *d* non liants est nul (TiO_2, GeO_2, SnO_2) ou correspond à un niveau d_ε à moitié plein (βMnO_2 inactif). Dans ce dernier cas, le schéma *c* serait très instable. Aux températures élevées, le schéma *b* serait moins stable que le schéma *a*, ce qui contribuerait à compliquer les courbes de susceptibilité et de résistivité. Pour les oxydes de faible ionicité des deuxième et troisième séries, le schéma *a* semble favorisé, bien que le caractère métallique de beaucoup d'entre eux soit douteux. Probablement y a-t-il des configurations intermédiaires entre celles des schémas *a* et *b*.

Ce modèle, plus simple que les précédents [[16], [17]], fournit une interprétation cohérente des propriétés de cette série d'oxydes.

(*) Séance du 1er février 1965.

(1) H. Krebs, *Physica*, 20, 1954, p. 1125.
(2) J. P. Suchet, *Chemical Physics of Semiconductors*, Van Nostrand, Londres, 1964.
(3) L. E. Orgel, *An Introduction to Transition Metal Chemistry*, Methuen, Londres, 1960.
(4) W. Meyer, *Z. Elektrochem.*, 50, 1944, p. 274.
(5) L. E. Hollander et P. L. Castro, *J. Appl. Phys.*, 33, 1962, p. 3421.
(6) N. Perakis et J. Wucher, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 354.
(7) A. Magneli et G. Anderson, *Acta Chem. Scand.*, 9, 1955, p. 1378.
(8) F. J. Darnell et W. H. Cloud, *Coll. Int. Comp. Oxy. Elem. Trans.* (Bordeaux, 1964) (sous presse).
(9) D. S. Chapin, J. A. Kafalas et J. M. Honig (sous presse).
(10) J. Brenet et A. Heraud, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 413.
(11) J. Amiel, J. Brenet et G. Rodier, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 60.
(12) J. N. Das, *Z. Physik*, 155, 1959, p. 465.
(13) V. G. Bhide et R. V. Damle, *Physica*, 26, 1960, p. 33 et 513.
(14) C. M. Nelson, G. E. Boyd et W. T. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 348.
(15) A. N. Guthrie et L. T. Bourland, *Phys. Rev.*, 37, 1931, p. 303.
(16) F. J. Morin, *Int. Conf. Phys. Semicond.* (Prague, 1960), *Czech J. Phys.*, 1961, p. 858.
(17) J. B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond*, Interscience, New-York, 1963.

(Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, C. N. R. S., 1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la structure des catalyseurs « borure de nickel ».*

Note de MM. **Pierre Lenfant**, **Claude Legras** et **Bernard Kervella** transmise par M. Marcel Prettre.

Dans les conditions expérimentales ci-dessous exposées, nous avons observé l'apparition de borure de nickel Ni_2B juxtaposé au borure Ni_3B dans le catalyseur « borure de nickel ».

Dans une Note précédente [1] nous avions signalé l'apparition d'une nouvelle phase cristalline dans le catalyseur « borure de nickel » conservé dans l'alcool et ayant subi différents traitements thermiques. Nous avions identifié cette phase comme étant du borure Ni_3B. Récemment nous avons pris connaissance d'une étude [2] confirmant la mise en évidence de ce borure dans des conditions semblables. Il semble donc bien admis que dans ces matériaux dont la structure initiale est à la limite des états cristallins et amorphes, le constituant principal obtenu par recristallisation soit le borure Ni_3B.

Nous mentionnerons un résultat analogue obtenu dans l'étude de dépôts métalliques nickel-bore sur lame de verre [3].

Dans des conditions expérimentales (*voir* tableau) voisines de celles qui nous avaient permis de mettre en évidence la cristallisation du borure Ni_3B, nous avons noté l'apparition d'une nouvelle phase juxtaposée à la précédente. Cette phase a été identifiée comme étant du borure de nickel Ni_2B.

Les catalyseurs étaient préparés selon Paul [4] par réduction d'une solution aqueuse de chlorure de nickel par le borohydrure de sodium. Après lavage, la conservation des produits était effectuée dans l'eau distillée et n'excédait pas une durée de 8 jours. Avant les traitements thermiques, les produits étaient séchés sous vide secondaire (10^{-5} mm de mercure) à température ambiante (20°C) pendant 24 h.

Essais.	Conditions de traitement.	Analyse radiocristallographique.
1................	Aucun traitement	Amorphe, $Ni(OH)_2$
2................	Montée de température à 500°C (vitesse : 3°C/mn) et palier de 1 h sous vide secondaire (10^{-5} mm de mercure)	Ni_3B, Ni_2B
3................	Id. sous atmosphère d'argon (300 mm de mercure)	Ni_3B, Ni_2B
4................	Id. sous atmosphère d'hydrogène (300 mm de mercure)	Ni_3B, Ni_2B
5................	Id. sous courant d'argon (2 l/h)	Ni_3B, Ni_2B
6 (*)............	Id. Id.	Ni_3B

(*) Les essais du type 5 et 6 ont été effectués sur une même préparation de catalyseur. Les essais 6 diffèrent des essais 5 par un lavage et une conservation des échantillons dans l'alcool éthylique absolu.

Les examens radiocristallographiques étaient faits dans les conditions suivantes :

— chambre Debye-Scherrer (diamètre : 57,3 mm);

— tube à anticathode de cuivre avec filtre nickel fonctionnant à 40 kV et 20 mA;

— échantillons insérés en capillaires de Lindemann.

Les diagrammes Debye-Scherrer des borures Ni_3B (5) et Ni_2B (6) sont connus. Leur comparaison révèle de nombreuses coïncidences entre raies et cela rend difficile, dans nos conditions d'analyse, la mise en évidence de Ni_2B en présence de Ni_3B. Cependant la position et l'intensité notable des raies (110), (200) et (220) du borure Ni_2B nous a permis d'en affirmer la présence.

L'appréciation visuelle de l'intensité relative des raies de chacune des phases nous laisse supposer que les quantités de Ni_2B sont faibles.

La bonne reproductibilité des résultats obtenus sur différentes préparations semble montrer que la nature des phases recristallisées dépend du milieu de conservation.

(1) P. Thonnart, P. Lenfant et C. Legras, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5207.

(2) J. E. Hofer, J. F. Shultz, R. D. Panson et R. B. Anderson, *Inorg. chem.*, 3, 1964, p. 1783.

(3) J. Flechon et F. Voiriot, *J. Phys. Rad.*, 24, 1963, p. 767.

(4) R. Paul, P. Buisson et N. Joseph, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 6279.

(5) R. Fruchart, *Ann. Chim.*, 4, 1959, p. 1247.

(6) T. Bjurstrom, *Arkiv kemi, mineral. Geol.*, 11 A, n° 5, 1933.

(*Laboratoires d'Électrochimie,*
Centre de Recherches de la C. G. E.,
Marcoussis, Seine-et-Oise.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur la réflexion diffuse et le microprofil de dépôts électrolytiques de nickel obtenus en présence de sulfonates alcalins.* Note (*) de MM. **Israël Epelboin**, **Michel Froment**, Mme **Annie Hugot-Le Goff** et M. **Jean-Claude Lestrade**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude des variations avec la longueur d'onde de la réflexion diffuse des dépôts de nickel, conjuguée avec les données obtenues par interférométrie différentielle et par microscopie électronique, permet de distinguer l'action des sulfonates alcalins et des alcools acétyléniques au cours du processus d'électrocristallisation.

On sait que le processus d'électrocristallisation du nickel est profondément modifié par l'addition, à une solution de Watts classique, de substances organiques en très faible quantité. Leur action dépend essentiellement de la présence dans la molécule de certaines fonctions. Ainsi les sulfonates alcalins se différencient nettement des alcools acétyléniques par leur influence sur le microprofil des dépôts ([1]). Le but de cette Note est de montrer que les variations avec la longueur d'onde des facteurs de réflexion globale R_t et diffuse R_d permettent de distinguer ces deux familles. Nous avons décrit par ailleurs la méthode de mesure utilisant un spectrophotomètre à sphère intégratrice entre 0,22 et 2,5 μm de longueur d'onde et présenté les résultats obtenus avec un alcool acétylénique, le butyne-2 diol-1.4 [([2]), ([3])]. Les comportements du benzène sulfonate de sodium et du naphtalène trisulfonate de sodium, choisis comme exemples de sulfonates alcalins, sont assez voisins pour qu'il suffise de se limiter ici à la première de ces substances. Les conditions de préparation des dépôts sont celles que nous avons précédemment indiquées ([2]), mise à part l'introduction d'un agent mouillant (0,69 mmol/l de lauryl-sulfate de sodium) dont on a pu montrer ([3]) qu'il n'altérait ni la topographie ni le microprofil de la surface.

Sur la figure 1 sont portées en coordonnées logarithmiques les variations, en fonction de la longueur d'onde λ, du rapport R_d/R_t. Pour les valeurs de λ les plus élevées ce rapport varie sensiblement suivant la relation

$$\frac{R_d}{R_t} = \left(\frac{4\pi\sigma}{\lambda}\right)^2, \tag{1}$$

où σ est l'amplitude quadratique moyenne du microprofil ([2]).

Cette relation se vérifie jusqu'aux plus grandes longueurs d'onde, contrairement au cas des dépôts effectués en présence de butyne-2 diol-1.4 où le rapport R_d/R_t varie peu dans l'infrarouge. Cette diffusion résiduelle de la lumière réfléchie trouve une explication dans l'existence de défauts macroscopiques ([2]); l'addition de lauryl-sulfate de sodium tend à les réduire sans les supprimer totalement ([3]), mais l'utilisation de sulfonates alcalins n'en provoque pas l'apparition.

Les variations avec la concentration d'adjuvant de l'amplitude quadratique moyenne σ du microprofil, déterminée à l'aide de la relation (1) et celle de son amplitude maximale e_m, mesurée par interférométrie différentielle ([4]) sur les mêmes échantillons, sont données dans la figure 2.

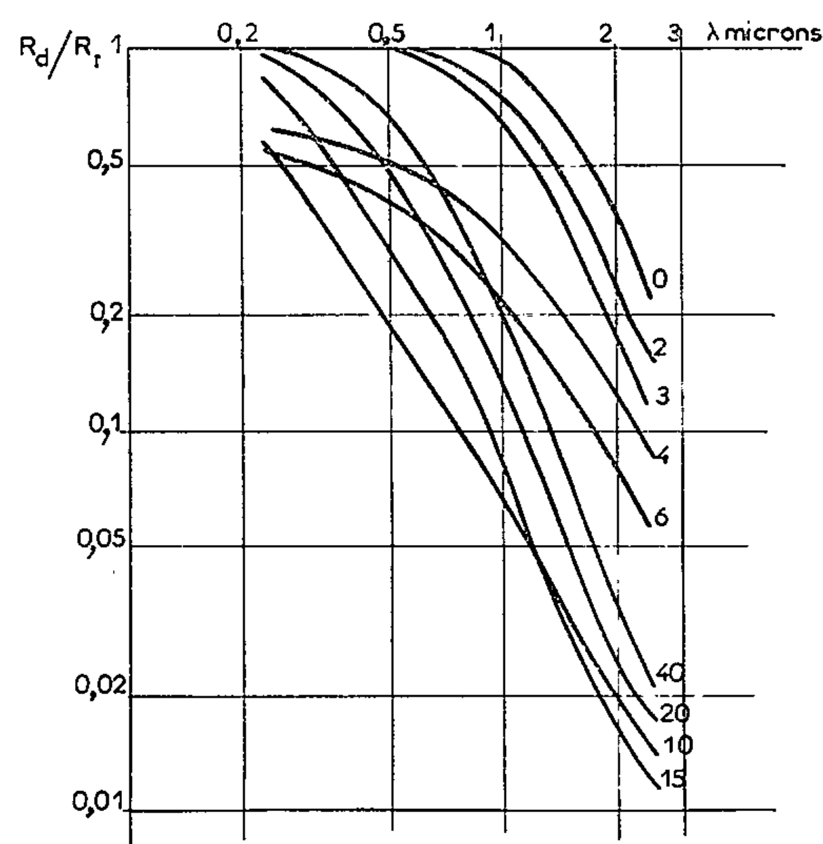


Fig. 1. — Facteur de réflexion diffuse R_d rapporté au facteur de réflexion globale R_t pour des dépôts obtenus en solution de Watts contenant du benzène sulfonate de sodium. Chaque courbe est caractérisée par la concentration d'adjuvant en millimoles par litre.

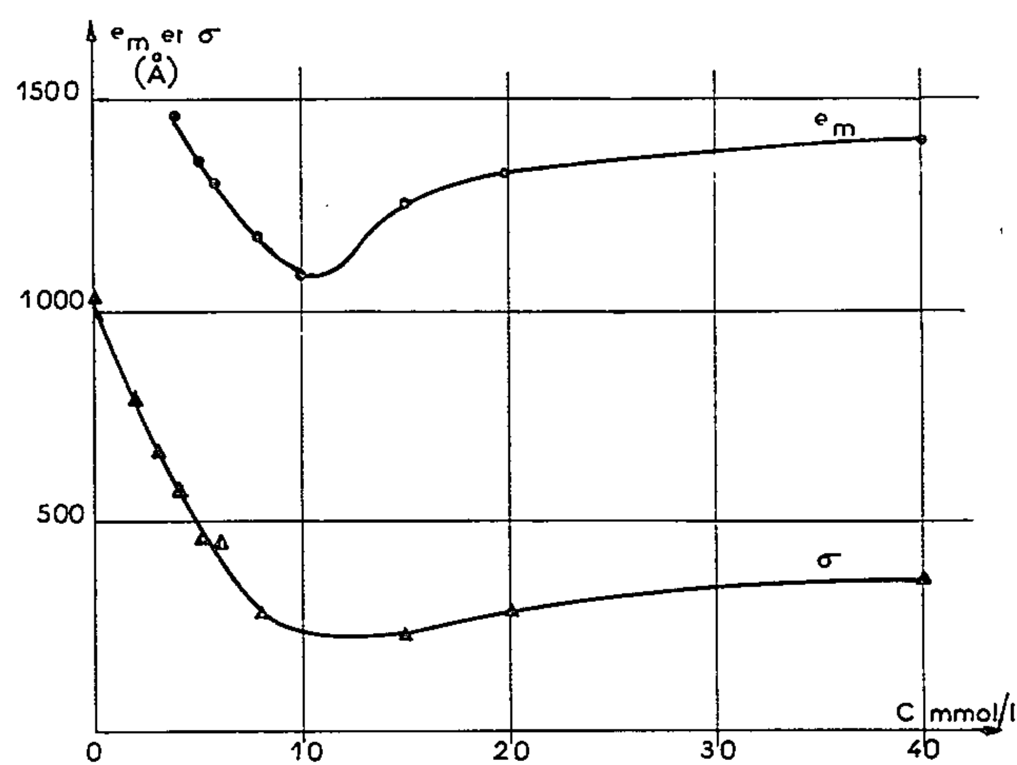


Fig. 2. — Amplitude maximale du microprofil (e_m) et dénivellation quadratique moyenne (σ) en fonction de la concentration de benzène sulfonate de sodium.

Les deux courbes présentent un minimum au voisinage de 10 mmol/l. Les examens de répliques au microscope électronique confirment l'existence d'un nivellement optimal au voisinage de cette concentration comme on peut s'en rendre compte sur les figures 3*a*, 3*b* et 3*c* correspondant respectivement à des additions de 4, 10 et 40 mmol/l de benzène sulfonate de

sodium. Cette régression dans l'action de l'adjuvant, observée également pour le naphtalène trisulfonate de sodium, mais à partir de 2 mmol/l,



Fig. 3 *a*.

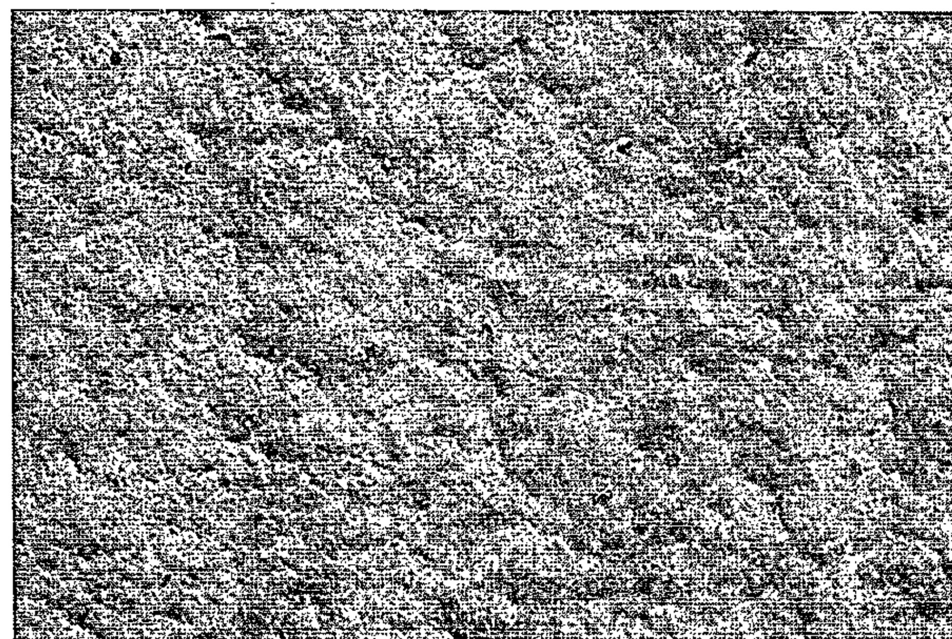


Fig. 3 *b*.

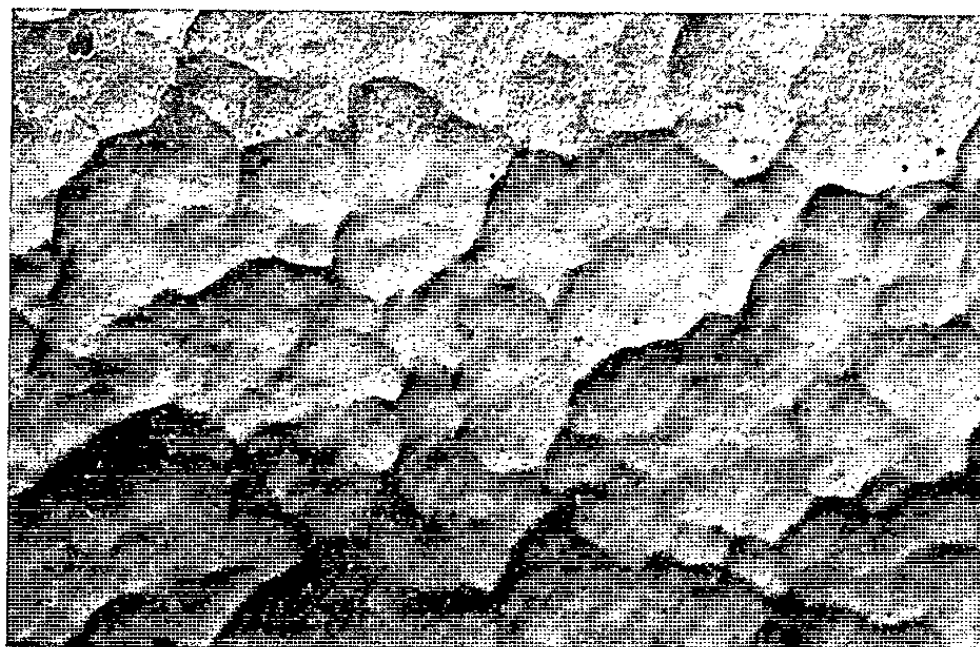


Fig. 3 *c*.

Fig. 3. — Micrographies électroniques de dépôts électrolytiques de nickel (G × 10 000) obtenus, à une densité de courant de 3 A/dm², avec une solution de Watts contenant 0,69 mmol/l de lauryl-sulfate de sodium et des concentrations croissantes de benzène sulfonate de sodium : *a*, 4 mmol/l; *b*, 10 mmol/l; *c*, 40 mmol/l.

l'oppose au butyne-2 diol-1.4 pour lequel les valeurs de e_m et de σ décroissent ou restent constantes jusqu'aux plus fortes concentrations utilisées (2). En ce qui concerne les valeurs absolues de ces paramètres, on trouve pour les sulfonates alcalins des valeurs de e_m toujours plus élevées que pour les alcools acétyléniques (1). La même observation peut être faite pour σ, inférieur à 100 Å dans le cas du butyne-2 diol-1.4 (2) et qui dépasse 200 Å pour le benzène sulfonate de sodium, 250 Å pour le naphtalène trisulfonate de sodium.

Sur la figure 1, on remarque que les courbes correspondant aux concentrations de 4 et 6 mmol/l chevauchent le réseau relativement régulier obtenu avec l'ensemble des autres dépôts. Nous pensons pouvoir attribuer cette anomalie à l'étendue transversale des défauts, plus importante à ces concentrations particulières et entraînant alors dans la mesure de R_d une erreur par défaut d'autant plus grande que la longueur d'onde est plus courte (3). Des observations au microscope électronique montrent en effet que la surface d'un dépôt obtenu sans adjuvant est caractérisée par des facettes aux arêtes vives, dont les dimensions sont de l'ordre du micron (5). En présence de butyne-2 diol-1.4, ces facettes subsistent mais leur taille diminue et l'on n'observe pas, dans le réseau des courbes R_d/R_t fonction de λ (2), d'anomalie semblable à celle qu'on remarque ici. Par contre, comme on peut le constater sur la figure 3, l'utilisation d'un sulfonate alcalin conduit à l'apparition de défauts aux formes plus arrondies et de dimensions transversales plus grandes que dans le cas des alcools acétyléniques; en particulier, pour des concentrations de l'ordre de 4 à 6 mmol/l en benzène sulfonate de sodium (*fig.* 3*a*), leur étendue passe par un maximum.

(*) Séance du 1er février 1965.

(1) M. Froment, C. Georgoulis et R. Wiart, *Bull. Soc. franç. Électr.*, 4, 1963, p. 713.
(2) I. Epelboin, M. Froment et J. C. Lestrade, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4738.
(3) J. C. Lestrade, *Corrosion, Anticorrosion*, 13, 1965, p. 13.
(4) M. Froment et R. Wiart, *Electrochimica Acta*, 8, 1963, p. 481.
(5) M. Froment, *J. Microscopie*, 3, 1964, p. 61.

(*Laboratoire de Physique des Liquides et d'Électrochimie, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude de l'argent en tant que matériau support d'oxygène dans les piles à combustible. Mise en évidence d'une amélioration brusque des performances au point de fusion de l'argent.* Note (*) de MM. **Gérard Lehmann** et **Maurice Rolin**, transmise par M. Marcel Prettre.

Les performances d'une pile à combustible de laboratoire dont la masse support de l'électrode comburante est l'argent, sont enregistrées à différentes températures au-dessus et en dessous du point de fusion du métal. Elles s'accroissent subitement à ce point de fusion.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons décrit un montage de laboratoire de piles à combustible en sels fondus permettant d'utiliser l'oxyde de carbone. Le combustible proprement dit est l'étain, l'oxyde stannique formé étant ensuite réduit par l'oxyde de carbone. L'électrode comburante est constituée par une masse d'argent contenue dans un petit tube d'oxyde d'étain fritté et poreux, sur laquelle s'exerce la pression d'oxygène.

On sait que l'argent utilisé à l'état solide comme support d'oxygène, par exemple dans les piles à carbonates fondus, présente des inconvénients ([2]). La corrosion est importante, et la tenue mécanique est par là même insuffisante.

L'objet de la présente Note est de montrer que l'argent fondu peut être plus avantageux que l'argent solide, dans la mesure où l'élévation de la température ne serait pas un obstacle, par le fait que les performances des piles se trouvent accrues.

Le bain étant un mélange de cryolithe et d'alumine auquel sont additionnés 20 % en poids de chlorure de sodium, pour obtenir la fusion dès 910°C ([3]), et les conditions décrites en ([1]) restant les mêmes, les performances de la pile sont enregistrées de la manière suivante (*fig.* 1). L'appareil de mesure est un enregistreur MECI XY. L'intensité Y débitée par la pile est portée en ordonnées, et la tension X correspondante, mesurée aux bornes de la cuve, est portée en abscisses. L'intensité Y est obtenue par la f. é. m. établie aux bornes de la résistance R_2 (0,0077 Ω), à laquelle elle est proportionnelle. La f. é. m. X est proportionnelle à celle qui s'établit entre les points A et C de la grande résistance AB (100 000 Ω), placée entre les bornes A′ et B′ de la cuve. Enfin, une résistance R_1, variable entre 0 et 15 Ω et entraînée par un moteur, est disposée en série avec la cuve d'électrolyse et la résistance R_2. Elle permet de faire varier d'une manière continue le débit de la pile.

A température constante, et pour une pression d'oxygène constante (860 mm de mercure dans nos mesures), toutes les autres conditions

restant inchangées (profondeur d'immersion des électrodes, masse d'argent de 2,5 g, etc.), les courbes d'intensité Y en fonction de la f. é. m. X mesurée aux bornes de la cellule, obtenues par variation de la résistance R_1, sont toujours très sensiblement des droites (*fig.* 2). Mais il apparaît que la pente de ces droites est fonction de la température. On obtient ainsi la

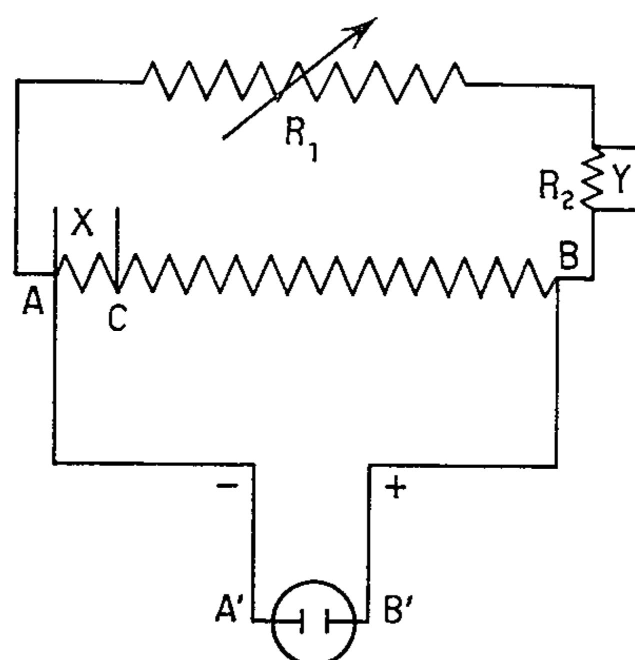


Fig. 1. — Circuit de mesure.

courbe 1 de la figure 3, les pentes étant exprimées en ohms. La décroissance de la pente est grande entre 900 et 950°C, mais elle redevient faible au-delà de 960°C. La variation rapide de la pente entre 950 et 960°C correspond manifestement à la fusion de l'argent.

Bien que les mesures n'aient pu être conduites qu'au-dessus de 910°C (point de fusion du bain), il apparaît comme probable que la courbe totale

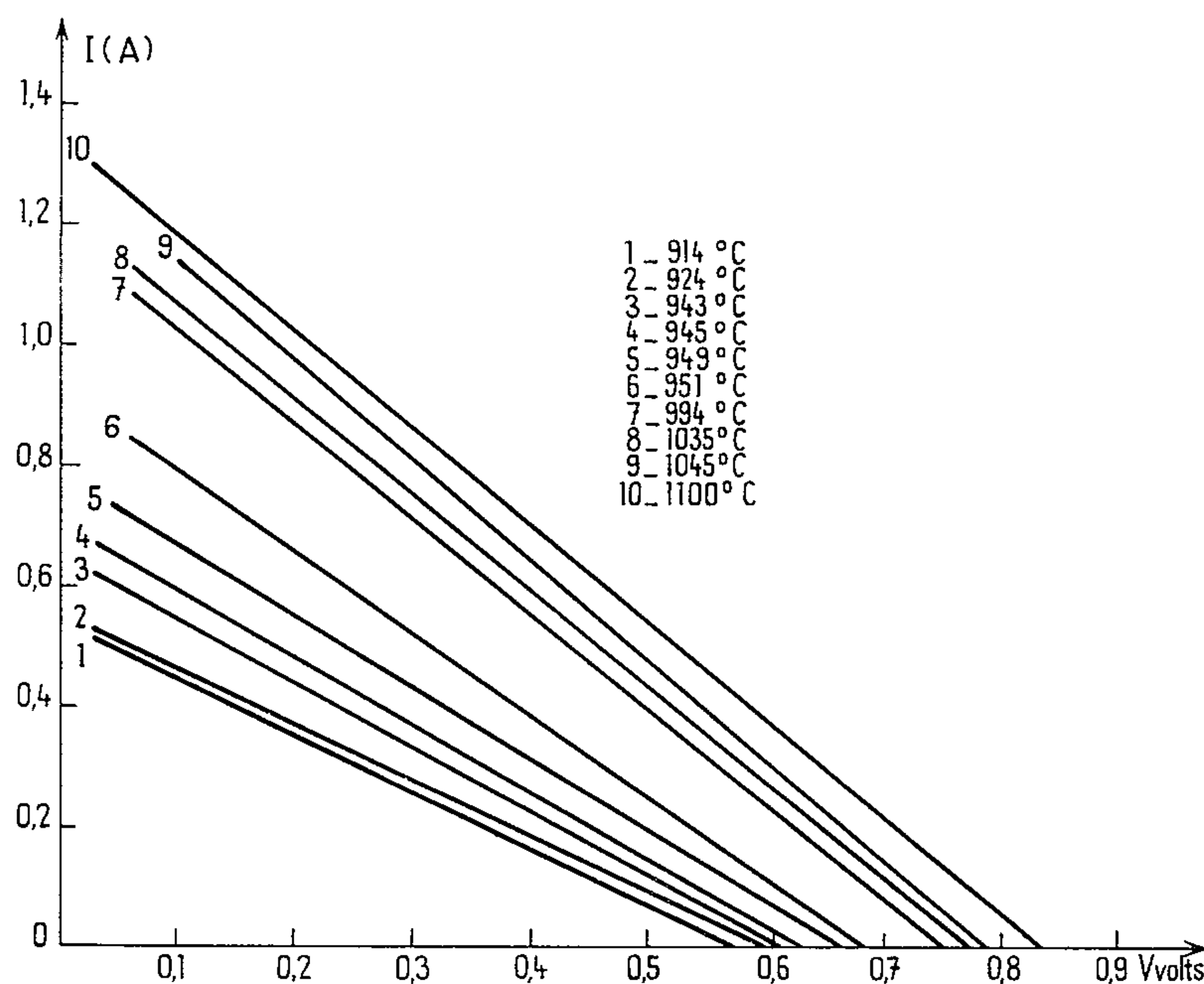


Fig. 2. — Courbes d'intensité
en fonction de la f. é. m. aux bornes de la pile pour différentes températures.

doive comporter aussi un second palier, qu'on peut situer à 1,1 Ω, en-dessous de 900°C. Le saut AB (*fig.* 3, courbe 1) entre les deux paliers met en évidence la différence de comportement de l'argent liquide et de l'argent solide en tant que matériau support permettant les échanges des ions $O^{=}$ du bain et de l'oxygène gazeux.

Portant maintenant le produit XY en fonction de la température, en maintenant la valeur de X constante, on obtient, quelle que soit la valeur de X, une courbe dont l'allure est donnée par la courbe 2 de la

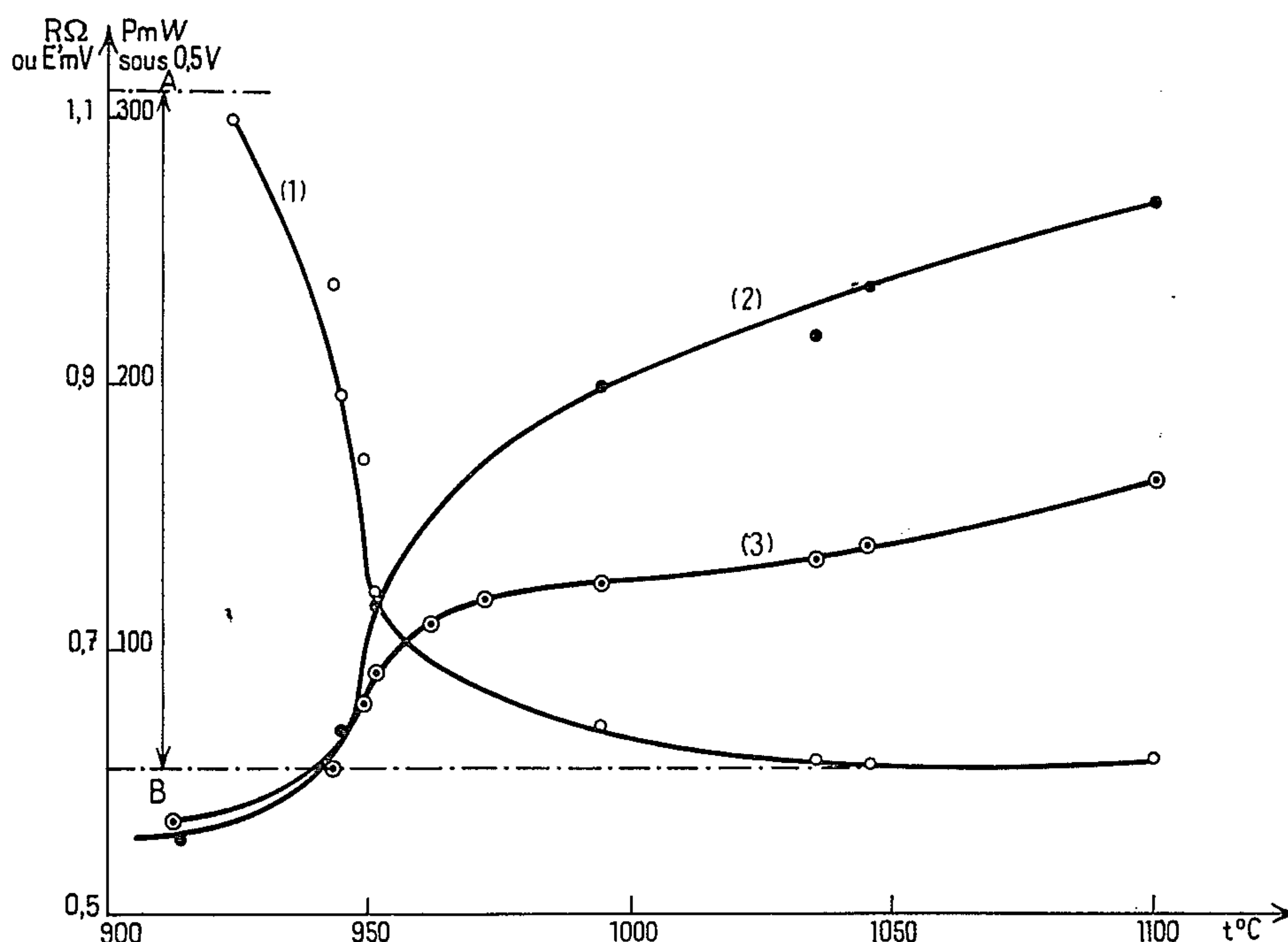


Fig. 3. — Courbes mettant en évidence les variations des caractéristiques de la pile au point de fusion de l'argent.

figure 3. Cette courbe correspond plus précisément à la valeur X = 0,5 V. Le produit XY est exprimé en milliwatts. Elle fait elle aussi nettement apparaître l'amélioration brusque des performances de la pile lorsqu'on atteint le point de fusion de l'argent. Enfin, la courbe 3 donne, en fonction de la température, le potentiel en circuit ouvert de la pile (exprimé en millivolts). Cette courbe, et peut-être encore plus que les précédentes, met en évidence le rôle que peut jouer l'état physique du métal dans la cinétique des échanges ions-molécules gazeuses.

Ces résultats peuvent être rapprochés du fait que la solubilité de l'oxygène est beaucoup plus grande dans l'argent liquide que dans l'argent solide (40 fois environ) [4]. Il doit en être de même de la vitesse de diffusion de l'oxygène.

(*) Séance du 30 novembre 1964.

(1) M. Rolin et G. Lehmann, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3851.

(2) G. Danner, Communication au *Colloque de la D. G. R. S. T.*, Laboratoires du C. N. R. S., Bellevue, janvier 1964.

(3) N. W. F. Phillips, R. H. Singleton et E. A. Hollingshead, *J. Electroch. Soc.*, 102, 1955, p. 690.

(4) C. M. Cannon Sneed, J. Lewis Maynard et R. C. Brasted, *Comprehensive Inorg. Chem.*, II (*Copper, Silver and Gold* by J. W. Laist) D. Van Nostrand Co. Ed., Princeton, New-Jersey, 1954, p. 141.

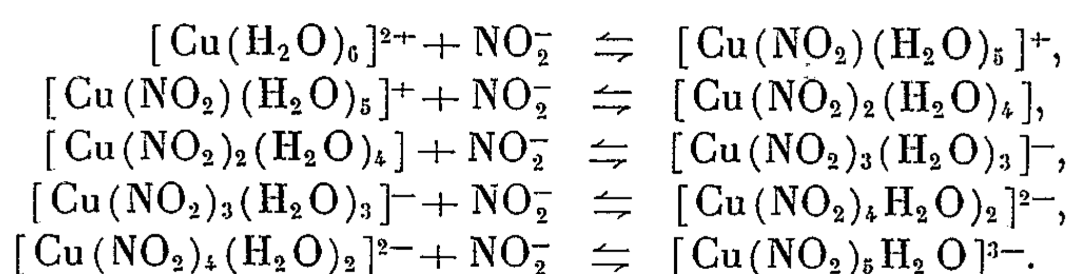
(*Institut National des Sciences Appliquées, Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE DES COMPLEXES. — *Étude spectrométrique de la formation des complexes nitrés du cuivre.* Note (*) de Mme **Arlette Garnier**, présentée par M. René Lucas.

La méthode de « la fonction de formation », appliquée aux solutions dans l'eau de $CuSO_4$ et de KNO_2, a permis la détermination des constantes de dissociation et des spectres des cinq complexes de formules $[Cu(NO_2)_n(H_2O)_{6-n}]^{(n-2)-}$ ($0 \leq n \leq 5$), ainsi que l'interprétation de ces spectres.

Les nitrites de cuivre en solution ont déjà fait l'objet de nombreuses études [(1), (2), (3)], mais les opinions des divers auteurs ne concordent pas. Le seul composé cristallisé qu'on retire des solutions a pour formule $K_3[Cu(NO_2)_5H_2O]$ [(1), (4), (5)].

Nous avons effectué l'étude spectrale, entre 8 000 et 17 000 cm^{-1}, de solutions aqueuses contenant des mélanges de $CuSO_4$ et de KNO_2 en proportions et en concentrations variables. Le spectre des solutions contenant un très grand excès de KNO_2 est identique à celui des cristaux de $K_3[Cu(NO_2)_5H_2O]$, mais celui des solutions moins concentrées montre qu'il se forme plusieurs complexes intermédiaires. Nous avons admis, suivant la théorie générale de Bjerrum (6), qu'il se produit en solution l'ensemble des réactions suivantes :



$$[Cu(H_2O)_6]^{2+} + NO_2^- \rightleftharpoons [Cu(NO_2)(H_2O)_5]^+,$$
$$[Cu(NO_2)(H_2O)_5]^+ + NO_2^- \rightleftharpoons [Cu(NO_2)_2(H_2O)_4],$$
$$[Cu(NO_2)_2(H_2O)_4] + NO_2^- \rightleftharpoons [Cu(NO_2)_3(H_2O)_3]^-,$$
$$[Cu(NO_2)_3(H_2O)_3]^- + NO_2^- \rightleftharpoons [Cu(NO_2)_4H_2O)_2]^{2-},$$
$$[Cu(NO_2)_4(H_2O)_2]^{2-} + NO_2^- \rightleftharpoons [Cu(NO_2)_5H_2O]^{3-}.$$

Nous avons utilisé la méthode de « la fonction de formation » mise au point par Bjerrum (6) pour étudier ce type d'équilibres successifs. Cette fonction est définie par l'égalité

$$\bar{n} = \frac{[NO_2^-]_{complexé}}{[Cu^{2+}]_{total}} = \frac{[NO_2^-]_{total} - [NO_2^-]_{libre}}{[Cu^{2+}]_{total}}.$$

La concentration de NO_2^- non complexé ($[NO_2^-]_{libre}$) est déterminée à partir de mesures de l'absorption lumineuse de « solutions correspondantes » (7). La courbe de formation $\bar{n} = f(\log[NO_2^-]_{libre})$ nous permet de déterminer les cinq constantes de dissociation

$$K_n = \frac{[[Cu(NO_2)_n(H_2O)_{6-n}]^{(n-2)-}][NO_2^-]}{[[Cu(NO_2)_{n+1}(H_2O)_{6-(n+1)}]^{(n-1)-}]}.$$

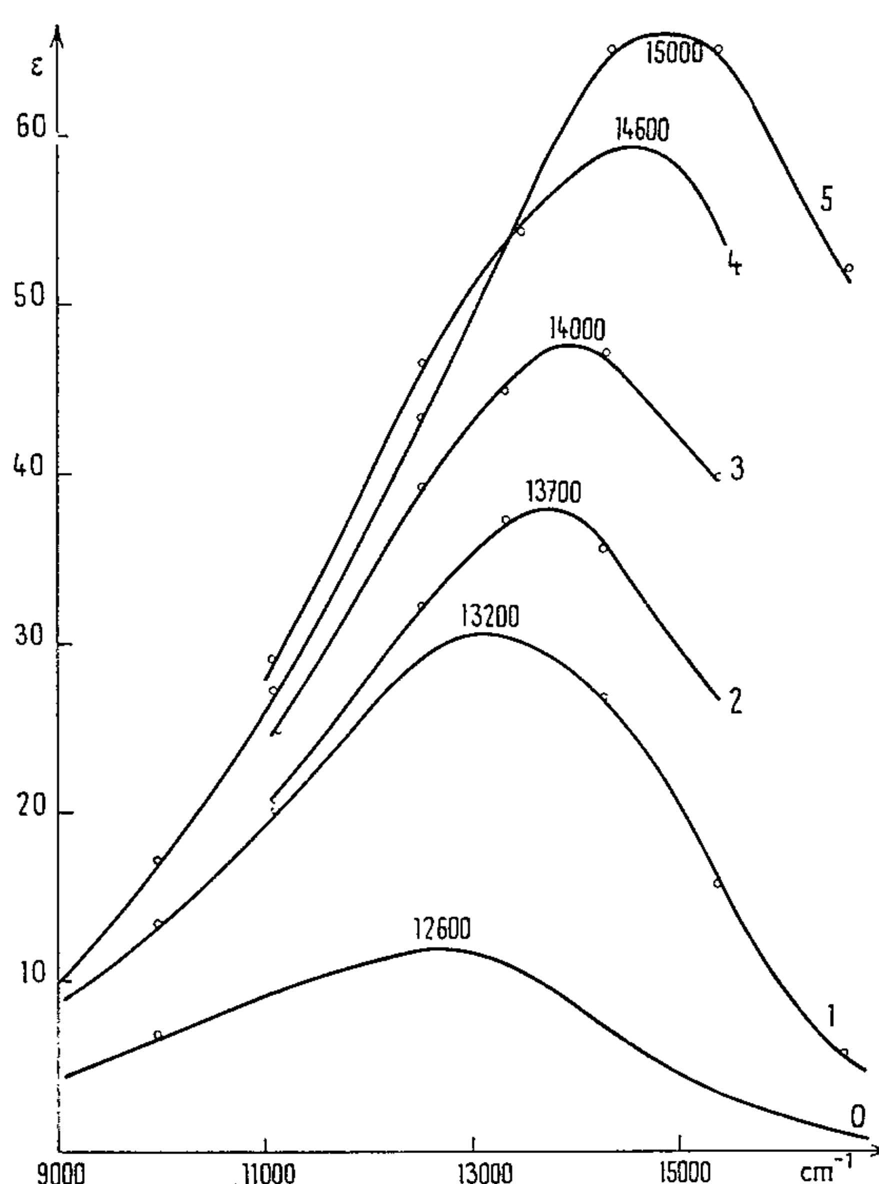
Nous avons opéré à force ionique constante $I = 2,5$ et obtenu les valeurs suivantes :

$K_1 = 0,07$, $K_2 = 0,31$, $K_3 = 0,72$, $K_4 = 1,07$, $K_5 = 1,55$.

....

La connaissance de ces cinq constantes nous a permis de déterminer les spectres d'absorption de ces cinq complexes, que montre la figure où les abscisses sont les nombres d'onde (en cm^{-1}) et les ordonnées les coefficients d'absorption moléculaires.

La comparaison des complexes nitrés et des complexes amminés montre que la série spectrochimique n'est pas respectée, ce qui avait déjà été signalé pour les complexes de Cu^{2+} avec d'autres groupes coordonnés. Jörgensen ([8]) considère le rapport σ_{Cu}/σ_{Ni} (σ_{Cu} désigne le nombre d'onde d'un certain complexe du cuivre et σ_{Ni} le nombre d'onde de la première bande du complexe correspondant du nickel) comme une mesure relative de la déformation tétragonale des complexes du cuivre (si les complexes du cuivre ne subissaient pas de déformation tétragonale, ce rapport serait très voisin de 1).



5, $[Cu(NO_2)_5H_2O]^{3-}$; 4, $[Cu(NO_2)_4(H_2O)_2]^{2-}$; 3, $[Cu(NO_2)_3(H_2O)_3]^{-}$;
2, $[Cu(NO_2)_2(H_2O)_4]$; 1, $[Cu(NO_2)(H_2O)_5]^{+}$; 0, $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$.

Les abscisses représentent les nombres d'onde (en cm^{-1}) et les ordonnées les coefficients d'absorption moléculaires ε définis par la relation suivante :

$$I = I_0 e^{-\varepsilon c l}$$

en notant I et I_0 les intensités lumineuses; l (en cm), l'épaisseur de solution traversée par le faisceau lumineux; c, la concentration molaire par litre.

Connaissant les positions des maximums d'absorption de $[Ni(NO_2)_6]K_4$ et de $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, nous avons calculé, à l'aide de la formule de Tsuchida ([8]), la position de ceux des complexes de formule

$$[Ni(NO_2)_n(H_2O)_{6-n}]^{(n-2)-} \qquad (0 \leq n \leq 5).$$

Nous avons calculé les rapports

$$\frac{\sigma[\mathrm{Cu}(\mathrm{NO_2})_n(\mathrm{H_2O})_{6-n}]^{(n-2)-}}{\sigma[\mathrm{Ni}(\mathrm{NO_2})_n(\mathrm{H_2O})_{6-n}]^{(n-2)-}}.$$

Ce rapport diminue de 1,48 à 1,20 quand n varie de 0 à 5. La déformation tétragonale du complexe diminue donc à mesure que les molécules d'eau sont remplacées par les groupements NO_2^-. Le spectre de $[\mathrm{Cu}(\mathrm{NO_2})_5\mathrm{H_2O}]\mathrm{K_3}$ à l'état cristallin montre un épaulement à 10 500 cm^{-1} et la bande à 15 000 cm^{-1} présente deux pics très rapprochés (environ 800 cm^{-1}). Partant du diagramme (9) des niveaux d'énergie d'un électron d dans un champ de symétrie tétragonale, nous pouvons interpréter l'épaulement comme étant dû à la transition ${}^2\Gamma_3 t_3 \rightarrow {}^2\Gamma_3 t_1$, le premier pic à la transition ${}^2\Gamma_3 t_3 \rightarrow {}^2\Gamma_5 t_4$ et le second pic à la transition ${}^2\Gamma_3 t_3 \rightarrow {}^2\Gamma_5 t_5$.

(*) Séance du 25 janvier 1965.

(1) F. Gallais et Vive, *Bull. Soc. Chim.*, 1948, p. 702.
(2) P. Hagenmuller, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 2296.
(3) Burlacu, O. Bot et C. Ioan, *Bul. Inst. Politch. Iasi*, 5, 1959, p. 103.
(4) Ephraim, *Helv. Chem. Acta*, 6, 1923, p. 920.
(5) Kurtenacker, *Z. anorg. Chem.*, 82, 1913, p. 207.
(6) J. Bjerrum, *Metal Ammine Formation in Aqueous Solution* (*Thèse*, Copenhague, 1941).
(7) J. Bjerrum, *Det. Kgl. Danske Videnskab Selskab Mat. Fys. Medd.*, 21, 1944, n° 1.
(8) C. K. Jörgensen, *Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes*, 1962.
(9) D. Mc Clure, *Solid State Physics*, 9, 1959, p. 482.

(*Laboratoire des Recherches physiques,*
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Contribution à l'étude de l'élasticité caoutchoutique des copolymères polyesters insaturés-styrolène en relation avec la réticulation.* Note de MM. **Jean-Claude Rosso** et **Bernard Persoz**, présentée par M. Georges Champetier.

Les expériences ont porté sur une série de succinofumarates de diéthylène-glycol copolymérisés avec du styrolène. L'ensemble des résultats du fluage en traction relatifs aux zones plateaux d'élasticité caoutchoutique a permis de trouver une équation d'état où interviennent la proportion de styrolène et le nombre de portions de chaînes de polyesters constituant les mailles du réseau.

Plusieurs auteurs ont proposé pour les élastomères non idéaux, l'équation d'état

$$E = 3\Phi n RT, \quad (1)$$

où E est le module de Young, n le nombre, par unité de volume, de chaînes constituant le réseau de réticulation, R la constante des gaz parfaits, T la température absolue et Φ un facteur correctif [(1), (2)] qui serait égal à l'unité pour un élastomère idéal (3).

La principale étude relative aux polyesters réticulés est celle de Katz et Tobolsky (4) qui ont étudié par cisaillement quelques copolymères styrolène-phtalo-fumarates de propylène-glycol. Il y a lieu de citer d'autres recherches du même genre, beaucoup plus systématiques, mais qui concernent des copolymères composés vinyliques-diméthacrylates de dialcool [(5), (6), (7)].

Préparation des composés macromoléculaires. — Les produits étudiés sont des succinofumarates de diéthylène-glycol copolymérisés avec du styrolène et dont la réticulation peut être réglée à volonté en faisant varier la proportion diacide saturé-diacide insaturé.

La polycondensation des mélanges stœchiométriques d'anhydrides succinique et maléique et de dialcool a été réglée dans la plupart des cas de manière à obtenir une masse moléculaire moyenne en nombre de $2\,000 \pm 100$ correspondant à des chaînes de polyester de 10 motifs acides et 10 motifs alcool. Elle entraîne une isomérisation presque totale des radicaux maléiques en fumariques.

Dans la suite de l'exposé, m et s représentent respectivement les proportions moléculaires d'acide insaturé et de styrolène par rapport à la quantité totale d'acide, tandis que $1/b$ est le nombre de motifs acides composant une chaîne de polyester.

Les copolymérisations ont été effectuées avec différents taux de styrolène inférieurs à $s = 1{,}7$ qui est la limite de miscibilité des mélanges à la température ambiante. L'analyse par spectrographie infrarouge a permis de constater, après polymérisation, que si $s \leqq 1{,}2\,m$ ou si $m \leqq 0{,}75$, il subsiste une quantité non négligeable de doubles liaisons résiduelles, de sorte que ces produits ont été éliminés des résultats exposés ici.

Résultats expérimentaux. — Les mesures de fluage en traction à différentes températures ont permis de définir pour chaque composé une zone

plateau d'élasticité caoutchoutique dont le module statique est effectivement proportionnel à la température T. Toutes les valeurs de E(T) peuvent être ramenées à une température de référence $T_0 (= 298^\circ K)$ en les multipliant simplement par le facteur T_0/T ([3]).

Pour une teneur en styrolène donnée, le rapport de la masse volumique ρ au module est une fonction linéaire de $1/(m-b)$:

$$\frac{\rho}{E(T_0)} = A\left(\frac{1}{m-b} - 0{,}95\right).$$

Si $m \leqq b$, le fluage donne lieu à un écoulement visqueux, car pour un nœud ou moins d'un nœud par chaîne de polyester, la réticulation ne peut pas être tridimensionnelle. Ce phénomène a été vérifié expérimentalement.

Le facteur A est lui-même fonction linéaire de la teneur s en styrolène :

$$A = 0{,}15.10^{-8}(1 + 1{,}90\,s) \quad \text{(C.G.S.)}.$$

D'où l'équation d'état

$$E(T) = \frac{T}{298}\,\frac{\rho(m-b)}{0{,}15.10^{-8}(1+1{,}90\,s)\,[1 - 0{,}95\,(m-b)]} \quad \text{(C.G.S.)}.$$

La valeur de n intervenant dans l'équation classique (1) se détermine en considérant que le contour de chaque maille est constitué par autant de ponts de polystyrolène que de portions de chaînes de polyester comprises entre deux nœuds :

$$n = \frac{10{,}6.10^{-3}\rho\,(m-b)}{1 + 0{,}55\,s} \quad \text{(C.G.S.)}.$$

D'où l'expression suivante du facteur correctif Φ dans le cas des composés étudiés :

$$\Phi = \frac{0{,}84}{1 - 0{,}95\,(m-b)} \cdot \frac{1 + 0{,}55\,s}{1 + 1{,}90\,s}.$$

Conclusion. — Bien que la réticulation des polyesters soit bien supérieure à celle des élastomères habituels, la théorie de l'élasticité caoutchoutique fournit bien l'ordre de grandeur du module. Le facteur correctif Φ varie en effet pour nos produits entre 0,5 et 1. Les écarts avec l'unité peuvent être attribués, d'une part à la petitesse des ponts de polystyrolène qui pourraient presque être considérés comme des nœuds dans le calcul de n, d'autre part, aux enchevêtrements possibles entre les mailles.

([1]) H. M. James et E. Guth, *J. Chem. Phys.*, 11, 1943, p. 455.
([2]) A. V. Tobolsky et coll., *J. Polymer. Sc.*, 34, 1961, p. 175.
([3]) L. R. G. Treloar, *The Physics of Rubber Elasticity*, Clarendon Press, Oxford, 1949.
([4]) D. Katz et A. V. Tobolsky, *J. Polymer Sc.*, A, 2, 1964, p. 1587.
([5]) A. V. Tobolsky et coll., *J. Polymer Sc.*, 62, 1962, p. 176.
([6]) D. Katz et A. V. Tobolsky, *J. Polymer Sc.*, A, 2, 1964, p. 1595.
([7]) A. V. Tobolsky et coll., *J. Polymer Sc.*, A, 2, 1964, p. 2749.

(*Office National d'Études et de Recherches Aérospatiales, O. N. E. R. A., 29, avenue de la Division Leclerc, Châtillon-sous-Bagneux, Seine.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude morphologique en solution, de polyacrylonitriles préparés par voie anionique en phase homogène.* Note (*) de MM. **Jacques Parrod**, **Paul Rempp**, **Jean Rosset** et **Jean-Claude Galin**, présentée par M. Georges Champetier.

La polymérisation anionique de l'acrylonitrile à basse température, en milieu de diméthylformamide, donne un produit de masse moléculaire élevée et de viscosité intrinsèque basse. Il est sans doute très fortement réticulé, en raison de l'addition fréquente des anions sur les groupes —C≡N.

L'effet inducteur négatif très accusé du groupement C≡N confère à l'acrylonitrile une grande sensibilité à l'égard des bases même très faibles. Higginson et Wooding ([1]) ont été les premiers à montrer que l'acrylonitrile se polymérise aisément selon un mécanisme anionique, le choix de promoteurs capables d'amorcer la réaction étant extrêmement vaste. Ce sont surtout Zilkha et ses collaborateurs qui ont étudié la polymérisation anionique de l'acrylonitrile, en phase homogène ou en milieu hétérogène, à diverses températures, sous l'action de complexes tels que le naphtalène-sodium ([2]), de composés organométalliques tels que le butyl-lithium [([3]), ([4]), ([5])], d'alcoolates alcalins ([6]) et même d'hydroxydes d'ammonium quaternaires ([7]).

Cependant le mécanisme de la polymérisation anionique de l'acrylonitrile est loin d'être entièrement élucidé. De nombreuses réactions parasites, dues à la structure chimique du monomère, affectent la structure des produits obtenus. De plus, la faible solubilité du polyacrylonitrile (PAN) rend délicate la caractérisation des polymères.

Il a cependant été établi que les rendements sont souvent loin d'être quantitatifs, que la polymérisation s'accompagne fréquemment d'une polycyclisation à travers les groupes nitriles, et que la viscosité intrinsèque des échantillons de polyacrylonitrile obtenus est faible. Tous les schémas cinétiques proposés envisagent l'existence de réactions de transfert au monomère ou de transfert au polymère; certains auteurs suggèrent également l'intervention d'un processus monomoléculaire de terminaison par cyclisation en bout de chaîne.

Devant les données confuses et souvent contradictoires de la littérature il nous a paru utile de chercher à préciser le mécanisme de la polymérisation anionique de l'acrylonitrile, en nous attachant plus particulièrement à l'étude de la structure des polymères formés. Nous avons donc réalisé cette polymérisation en phase homogène à basse température, afin que les réactions parasites de polycyclisation soient évitées dans la mesure du possible, et que les masses moléculaires des polymères obtenus puissent être déterminées par diffusion de la lumière, ce qui n'avait jamais été fait jusqu'ici.

Les polymérisations ont été effectuées sous atmosphère inerte, soit à — 50°C en milieu diméthylformamide (DMF), soit à — 78°C en solution dans un mélange de tétrahydrofuranne et de DMF (2:5 en volume). Les promoteurs utilisés, tétramère disodique de l'α-méthylstyrène et diphénylméthylsodium ont été préparés en milieu THF, selon les procédés habituels. Les polymères obtenus ont été précipités dans le méthanol, acidifiés par quelques gouttes de HCl, puis lavés et séchés sous vide. Nous les avons ensuite soumis à une étude par diffusion de la lumière et à des mesures viscosimétriques, à 25°C, en solution dans le diméthylformamide. Nous avons vérifié que l'incrément d'indice de nos produits dans le DMF est identique à celui de PAN radicalaires (*dn/dc* = 0,084). Les principaux résultats que nous avons obtenus sont consignés au tableau suivant :

Produit.	Rdt (%).	M_n théorique.	$[\eta]$ ($cm^3.g^{-1}$).	M_η.	M_w d. d. l.	$(\overline{R^2})^{\frac{1}{2}}$ (Å).	B.10⁴.	Conditions de préparation.
T 1...	100	16 000	19,4	5 600	579 000	980	1,0	Promoteur :
T 2...	100	21 300	40,5	15 400	1 134 000	1 100	4,5	Tétramère.
T 3...	100	32 000	24,4	7 700	691 000	1 000	1,6	Solvant : DMF.
T 4...	100	10 700	25,1	8 000	1 545 000	1 780	1,4	Temp. : — 50°C.
								[M] = 1,51 mol/l
D 5...	99	29 700	42,3	16 300	7 100 000	860	2,2	Promoteur :
D 6...	94	39 400	39,9	15 100	880 000	<250	2,2	Diphénylméthylsodium.
D 7...	92	55 200	36,3	13 200	1 030 000	<250	1,7	Solvant : DMF/THF.
D 8...	81	84 000	42,3	16 300	1 470 000	<250	1,7	Temp. : — 78°C
								[M] = 1,90 mol/l

Dans ce tableau la masse en nombre « théorique » est la masse moléculaire du polymère, calculée à partir des concentrations respectives en promoteur [I] et en monomère [M], en tenant compte du rendement ρ de la réaction, mais en supposant qu'il n'y ait ni réaction de terminaison, ni réaction de transfert parasite :

$$M_{n\,th} = \frac{[M]}{[I]} 53 \frac{\rho}{100}.$$

Les valeurs de la masse viscosimétrique M_η ont été calculées à partir de la loi de viscosité établie par Bamford, Jenkins, Johnston et White ([8]) :

$$[\eta]_{\substack{DMF \\ 25^\circ C}} = 3{,}46.10^{-2} M_w^{0,73}.$$

L'ensemble de ces résultats nous conduit aux conclusions suivantes :

1° en phase homogène, la polymérisation anionique de l'acrylonitrile, effectuée à basse température, fournit des rendements quantitatifs;

2° les polymères obtenus sont blancs, ce qui confirme l'absence presque totale de la réaction parasite de polycyclisation. L'étude infrarouge des produits fait cependant apparaître une faible absorption à 1 670 cm^{-1}, attribuable à des groupes —C=N— conjugués, engagés dans des cycles;

3° les masses moléculaires des échantillons obtenus sont très élevées; elles sont de 20 à 150 fois supérieures aux masses moyennes numérales

calculées. Un écart aussi important peut faire songer à la présence d'agrégats polymoléculaires. Cependant des mesures de diffusion de la lumière effectuées à chaud (60°C), ou dans un autre solvant (γ-butyrolactone) nous ont conduits aux mêmes valeurs, à quelques pour-cent près, et cette hypothèse est donc à rejeter;

4° les valeurs obtenues du rayon de giration et de la viscosité intrinsèque sont faibles, les unes comme les autres, si l'on considère la masse moléculaire des produits. Pour les produits D 6, D 7 et D 8 le rayon de giration n'est pas mesurable, la variation angulaire de l'intensité diffusée étant trop faible;

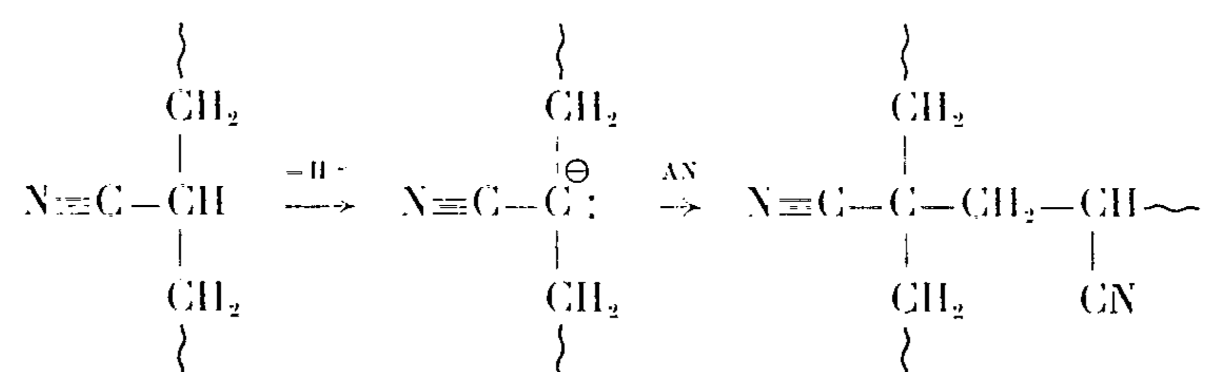
5° les valeurs du deuxième coefficient du viriel que nous avons mesurées sont nettement inférieures à celles qu'on observe généralement pour les polyacrylonitriles classiques préparés par voie radicalaire. Les valeurs du coefficient k' de Huggins, au contraire, sont assez nettement supérieures à celles attendues (de 0,7 à 1,4, contre 0,3 à 0,4 pour les PAN radicalaires, en milieu DMF).

Ces résultats ne sont pas aisés à interpréter, et il convient de remarquer qu'ils ont tous été obtenus sur des produits non fractionnés, dont la polydispersité peut être assez élevée ([9]).

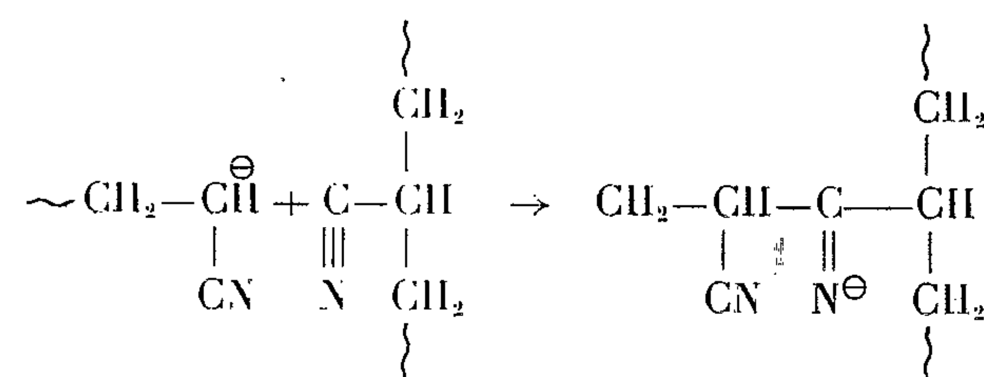
Cependant la seule considération des ordres de grandeur des différents paramètres mesurés nous conduit à attribuer à nos produits une structure très ramifiée. Cette hypothèse semble pouvoir rendre compte de l'ensemble de nos résultats expérimentaux. On sait [([10]), ([12])] qu'à masse égale un échantillon de polymère ramifié présente une viscosité intrinsèque plus faible que celle de son homologue linéaire. Il en est de même de son rayon de giration $(\overline{R^2})^{1/2}$ et du deuxième coefficient du viriel de la pression osmotique. L'ampleur des variations observées ici fait supposer que le degré de ramification de la chaîne moléculaire est très élevée. Les valeurs observées du volume moléculaire sont cependant compatibles avec les prévisions de la loi d'Einstein-Stokes.

L'interprétation de ces résultats sur le plan des mécanismes réactionnels n'est pas univoque. Assurément, les réactions de transfert au monomère ne jouent pas un rôle prépondérant; la formation de ramifications sur la chaîne macromoléculaire peut être due à divers types de réaction de transfert au polymère, parmi lesquels nous mentionnerons :

— la formation possible de sites carbanioniques sur la chaîne par arrachement d'un proton tertiaire; ces sites devraient pouvoir amorcer la polymérisation « latérale » du monomère



— l'attaque d'une fonction —C≡N par un site carbanionique extérieur à la chaîne (réaction connue des organométalliques sur les nitriles), qui conduit également à la formation d'une ramification, et explique bien les valeurs élevées des masses moléculaires si le doublet porté par l'azote



joue alors le rôle de promoteur ([13]). Il se peut aussi qu'il amorce une réaction de polycyclisation ou demeure étranger à toute réaction jusqu'en fin de polymérisation.

De nombreux points demeurent dans l'ombre en ce qui concerne le mécanisme réactionnel de la polymérisation de l'acrylonitrile par voie anionique en phase homogène. Nous avons cependant établi qu'en opérant à basse température les rendements sont presque quantitatifs. Les produits obtenus sont très peu cyclisés, mais leur structure est nettement différente de celle des polyacrylonitriles préparés par voie radicalaire. Les molécules sont vraisemblablement très ramifiées, et ce résultat est compatible avec le mécanisme même de ces polymérisations. Cependant de nouvelles études seront nécessaires pour préciser la nature des points de ramification et le mécanisme de leur formation.

(*) Séance du 1er février 1965.

(1) W. C. S. Higginson et N. S. Wooding, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 760 et 774.
(2) A. Zilkha et Y. Ayny, *J. Polymer Sc.*, A I, 1963, p. 549.
(3) A. Zilkha et A. Ottolenghi, *J. Polymer Sc.*, A I, 1963, p. 687 et 56, 1962, p. 539.
(4) A. Zilkha et Y. Katz, *J. Polymer Sc.*, 62, 1962, p. 153.
(5) R. B. Cundall, D. E. Eley et J. Worrall, *J. Polymer Sc.*, 58, 1962, p. 869.
(6) A. Zilkha et B. A. Feit, *J. Appl. Polymer Sc.*, 5, 1961, p. 252 et 7, 1963, p. 287.
(7) A. Zilkha, B. A. Feit et M. Frankel, *J. Polymer Sc.*, 49, 1961, p. 231.
(8) C. H. Bamford, A. D. Jenkins, R. Johnston et E. F. F. White, *Trans. Farad. Soc.*, 55, 1959, p. 168.
(9) H. Benoit, *J. Polymer Sc.*, 11, 1953, p. 507.
(10) G. C. Berry, L. M. Hobbs et Y. C. Long, *Polymer*, 5, 1964, p. 31.
(11) C. D. Thurmond et B. A. Zimm, *J. Polymer Sc.*, 8, 1952, p. 477.
(12) P. Bosworth, C. R. Masson, H. W. Melville et F. W. Peaker, *J. Polymer Sc.*, 9, 1952, p. 565.
(13) G. Greber et G. Egle, *Makromol. Chem.*, 59, 1963, p. 174.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

ERRATUMS

(*Comptes rendus* du 21 décembre 1964.)

Note présentée le 9 novembre 1964, de M. *Gérard Béranger*, Cinétique et mécanisme de diffusion de l'oxygène dans le zirconium α à différentes températures :

Page 4663, 33e ligne, *au lieu de* la moyenne *m* des exposants, *lire* la moyenne des exposants.

Page 4664, formule (2), *au lieu de* $\frac{C - C_0}{C_1 - C_0} \operatorname{erfc} \frac{x}{Dt}$, *lire* $\frac{C - C_0}{C_1 - C_0} \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$.

» 4665, formule (3), *au lieu de* $\frac{x_M}{2Dt} = \mathrm{Cte}$, *lire* $\frac{x_M}{2\sqrt{Dt}} = \mathrm{Cte}$.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Influence ambiguë des traces de vapeur d'eau sur la vitesse de combustion du graphite.* Note (*) de MM. **Claude Heuchamps, Xavier Duval** et **Maurice Letort**, présentée par M. Georges Chaudron.

On confirme que des traces de vapeur d'eau dans l'air comburant inhibent notablement la combustion de graphites purs; on montre, par contre, qu'elles exaltent les effets catalytiques des cendres. La manifestation successive de ces deux effets au cours de la combustion d'un même échantillon est une nouvelle preuve de la participation de deux mécanismes réactionnels au processus global de combustion.

On a montré dans notre laboratoire ([1]) que des traces de composés hydrogénés et particulièrement de vapeur d'eau dans l'air comburant inhibent notablement la combustion du graphite, la démonstration faite sur un graphite (dit NC) de haute pureté (moins de 5.10^{-6} d'impuretés) étant particulièrement nette dans une zone où la fraction consumée de l'échantillon variait de 10 à 30 %. Pour décrire ce phénomène, le « rapport d'inhibition par la vapeur d'eau » (R.I.) a été défini comme le quotient de la vitesse de combustion en atmosphère rigoureusement sèche (moins de 1.10^{-6} de vapeur d'eau) par la vitesse de combustion, pour la même température et le même degré d'avancement de la réaction, en atmosphère contenant des traces contrôlées de vapeur d'eau.

En fait, l'influence de la vapeur d'eau sur la vitesse de combustion est beaucoup plus ambiguë qu'il apparaissait de prime abord. A l'époque où nous achevions le travail qui fait l'objet de la présente Note, Hennig ([3]) aboutissait à une conclusion diamétralement opposée à la nôtre. Après exposition d'un graphite à la vapeur d'eau, en présence ou en l'absence d'oxygène, à température ambiante ou au-dessus, il observe que la vitesse de combustion de ce graphite est catalysée par la vapeur d'eau adsorbée. Les graphites naturels utilisés par Hennig, bien que purifiés à 3 000°C, se caractérisent par une énergie d'activation d'Arrhenius anormalement basse : 43 kcal au lieu de 62 kcal pour un graphite de haute pureté [([4]), ([5])]. A notre avis ([4]), c'est une forte présomption pour penser que ces graphites contenaient encore des impuretés catalytiquement actives en quantité non négligeable.

Nous allons montrer que les conclusions de Hennig et les nôtres ne sont pas contradictoires. Des traces de vapeur d'eau inhibent bien la combustion du graphite pur mais elles exaltent le pouvoir catalytique de certaines impuretés de sorte que, selon le degré de pureté du graphite examiné, on peut observer l'un ou l'autre de ces effets.

Nos expériences ont été effectuées à 637°C ($\pm$ 1°) selon un mode opératoire maintes fois décrit par nous [*cf.* ([1])] sur un lot de graphite pour usage spectrographique (lot P) en grains de l'ordre de 700 μ (ASTM 20-30) contenant des traces (non dosées mais inférieures à 5.10^{-6}) de fer et de cuivre ainsi que $2,5.10^{-6}$ de sodium. Le rapport d'inhibition R.I. est

déterminé en comparant la combustion dans l'air rigoureusement sec et la combustion dans l'air où la fraction molaire d'eau est évaluée expérimentalement à $2,7 . 10^{-4}$ [2].

Dans une première expérience le graphite a été délibérement souillé d'impuretés constituées essentiellement d'oxydes de potassium et de sodium dans des conditions décrites par ailleurs [2], et on a comparé les valeurs du rapport R.I. déterminées avant et après cette addition. Les impuretés ont été déposées sur le graphite après que 15 % de l'échantillon avaient été brûlés; le rapport R.I. relatif au graphite pur était alors égal à 1,8. Après addition des impuretés le graphite contenait pondéralement en parties par million : 23 de sodium, 27 de potassium et 3,5 de bore. Par rapport au graphite pur, pour le même degré d'avancement de la réaction que précédemment, la vitesse de combustion sous air rigoureusement sec est multipliée par 4,1, ce qui manifeste l'effet catalytique des impuretés ajoutées. Quant au rapport R.I., il est alors égal à 0,62; l'effet global de la vapeur d'eau n'est donc plus une inhibition mais, au contraire, une nette accélération de la combustion.

Dans une seconde expérience, au cours de la combustion du graphite pur nous avons suivi les variations du rapport R.I. en fonction du degré d'avancement de la réaction, ou, ce qui revient au même [4] en fonction de la teneur en cendres de la *surface* restante de l'échantillon de graphite. Nous avons montré récemment [4] que l'énergie d'activation E de l'équation d'Arrhenius et le rapport CO/CO_2 diminuent simultanément et fortement au cours de la combustion et nous avons expliqué ces résultats en admettant la coexistence dans le processus global de deux mécanismes réactionnels : combustion pure et combustion catalysée par les cendres, cette dernière prenant d'autant plus d'importance que l'échantillon se consumant, la teneur en cendres de la surface réagissante augmente. Les résultats suivants montrent que le rapport R.I., lui aussi, ne cesse de diminuer au cours de la combustion :

% brûlé	17	50	80	88
Valeur de R.I.	1,75	1,27	0,68	0,69

Il est facile de déduire par interpolation de ces valeurs expérimentales que la vapeur d'eau est sans influence (R.I. $= 1$) sur la vitesse de combustion lorsque 65 % de l'échantillon est consumé, l'énergie d'activation étant alors égale à 50 kcal et le rapport CO/CO_2 à 0,65. Au-delà, l'exaltation de la catalyse par la vapeur d'eau l'emporte (R.I. < 1) et l'on observe simultanément une diminution importante de l'énergie d'activation et du rapport CO/CO_2 [4].

Les valeurs numériques rapportées dans l'exemple précédent ne seraient évidemment plus les mêmes pour un graphite de pureté différente ou pour une autre température de combustion. En effet, le rôle de la vapeur d'eau,

en importance et en signe, dépend essentiellement des participations relatives des réactions catalysée et non catalysée à la réaction globale. Il dépend donc non seulement de l'activité catalytique des impuretés, mais aussi de la température étant donné la grande différence entre les énergies d'activation des deux réactions invoquées [4].

Ces résultats confirment par une voie nouvelle notre conclusion antérieure suivant laquelle la combustion du graphite met simultanément en œuvre deux mécanismes réactionnels dont l'importance relative varie tout au long de l'expérience. Ils apportent de plus une information qui sera précieuse pour interpréter le détail de ces mécanismes : si, comme nous le savions déjà, des traces de vapeur d'eau inhibent la combustion pure, elles exaltent au contraire les effets catalytiques des cendres.

(*) Séance du 1er février 1965.

(1) G. Hoynant, F. Collart, X. Duval et M. Letort, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2889; *C. R. XXXIe Congrès international de Chimie industrielle*, Liège, 1958, p. 1474.

(2) C. Heuchamps, *Thèse*, Nancy, 1960.

(3) G. Hennig, *J. Chim. Phys.*, 58, 1961, p. 12.

(4) C. Heuchamps, X. Duval et M. Letort, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1160.

(5) J. M. Thomas et E. E. Hughes, *Carbon*, 1, 1964, p. 209.

(*Faculté des Sciences de Nancy*
et *Centre d'Études et Recherches des Charbonnages de France*.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Affinement à l'ordinateur* I. B. M. 704, *de la structure du bromure de triphényle-méthyle.* Note (*) de Mlles **Cécile Stora** et **Nicole Poyer**, présentée par M. Paul Pascal.

L'affinement tridimensionnel à l'ordinateur I. B. M. 704, de la structure du bromure de triphényle-méthyle, ébauchée en 1961 ([1]), a été entrepris à l'aide du programme de Buising et Lévy ([2]) en prenant certes, les coordonnées déjà publiées, mais en repartant des facteurs de structure initiaux non corrigés de l'anisotropie thermique des atomes de brome.

Les divers cycles de l'affinement des coordonnées atomiques durent être conduits en bloquant alternativement les facteurs d'échelle et l'anisotropie thermique des différents atomes. Le facteur $R = \sum |F_0 - F_c| / \sum |F_0|$, initialement de 0,495 prit la valeur finale de 0,166.

Ils ont permis d'établir *la complète indépendance de l'édifice bimoléculaire placé sur l'axe* Oz, *par rapport aux deux autres* axés sur les deux axes internes ternaires de la maille (six molécules sont présentes dans la maille au lieu des deux requises par le groupe spatial). Le fait le plus surprenant révélé par cet affinement, *est la forte inégalité des distances brome-brome des deux édifices bimoléculaires* de l'unité asymétrique. Comme cela est visible sur la projection xOz (*fig.* A) les deux molécules I axées sur Oz s'*écartent*, en effet, l'une de l'autre, tandis que les deux autres (II et III) sur le premier axe ternaire interne se *rapprochent* (en 1961, les deux distances Br-Br avaient été prises égales). Ainsi, sur Oz la distance Br^{I}-Br'^{I} (Br'^{I} par centrosymétrie) $= 3,467$ Å $\pm 0,007$ Å, tandis que sur le premier axe ternaire la distance Br^{II}-$Br^{III} = 3,183$ Å $\pm 0,005$ Å, toutes deux distances bien inférieures à la distance de Van der Waals ou d'ionisation des brome (2,9 Å), comme bien supérieures à leur liaison de covalence (2,28 Å). Une telle *différence de* 0,28 Å environ entre les deux distances Br-Br de l'unité asymétrique, se situe bien au-delà des précisions même si, pensons-nous, des mesures pouvaient être refaites pour essayer d'éliminer les erreurs dues à la forte absorption des cristaux.

Nous avions espéré que cet affinement permettrait de confirmer le caractère semi-ionique des liaisons Br-Cc de la précédente étude, mais aucune conclusion n'a pu être tirée, les trois liaisons Br-Cc des trois molécules indépendantes de l'unité asymétrique, étant notablement différentes entre elles, avec une déviation standard trop élevée. Ainsi :

$$Br^{I} - Cc^{I} = 2,01 \text{ Å} \pm 0,036 \text{ Å} ; \qquad Br^{II} - Cc^{II} = 1,82 \text{ Å} \pm 0,03 \text{ Å}$$

et

$$Br^{III} - Cc^{III} = 2,05 \text{ Å} \pm 0,046 \text{ Å}.$$

Comparées aux liaisons covalente (Br-C = 1,91 Å) et ionique (Br-C = 2,1 Å), la liaison Br^{II}-Cc^{II} serait inférieure à la covalente, tandis que les deux autres seraient intermédiaires, celle de la molécule III étant plus proche de la liaison ionique. Les positions de ces trois atomes de carbone sont évidemment très affectées par la proximité des atomes de brome fortement

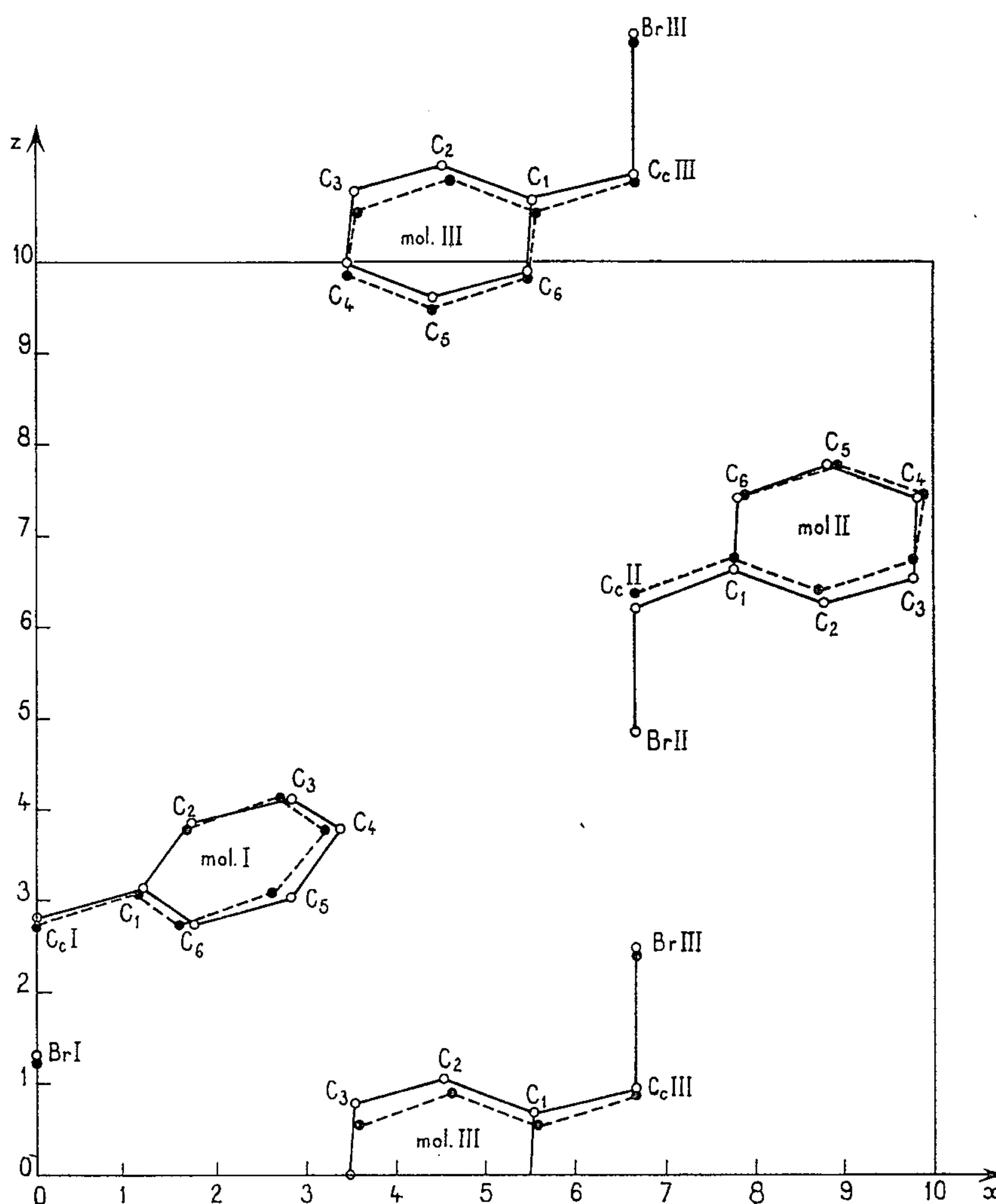


Fig. A. — △ et pointillés, position 1961; ⊙ et traits pleins, affinement.

anisotropes et par l'absorption non corrigée. Il en résulte aussi une absence de conclusion quant à la tétraédrie parfaite des valences du carbone central Cc des molécules. Les angles : Br^{I}-Cc^{I}-C_{I}^{I} = 107° ± 1°,35, Br^{II}-Cc^{II}-C_{I}^{II} = 113° ± 1°,22 et Br^{III}-Cc^{III}-C_{I}^{III} = 105°,5 ± 1°,6, l'angle moyen valant cependant 108°,5.

Cependant, l'affinement confirme que les phényles des trois molécules sont bien en ailettes et que, comme on l'avait établi en 1961, pour un observateur debout le long de Oz positif et regardant l'angle xOy formé par les directions positives des axes, la molécule I a ses phényles inclinés

vers la *gauche*, tandis que les molécules II et III ont leurs phényles inclinés vers la *droite* et presque parallèles entre eux. Les *deux sortes de molécules*, à phényles *inclinés vers la droite* et vers la *gauche*, *sont donc bien simultanément présentes dans le cristal*, mais avec deux fois plus de molécules « droites » que « gauches ». Toutefois, les phényles de la molécule I sur Oz sont moins inclinés sur le plan xyO que les phényles des molécules II et III. En effet, l'angle calculé par la machine, entre le plan des phényles et le plan perpendiculaire à xyO passant par les atomes Br, Cc, C_1 des trois molécules, est presque le même pour les molécules II et III ($44°,7 \pm 1°,2$

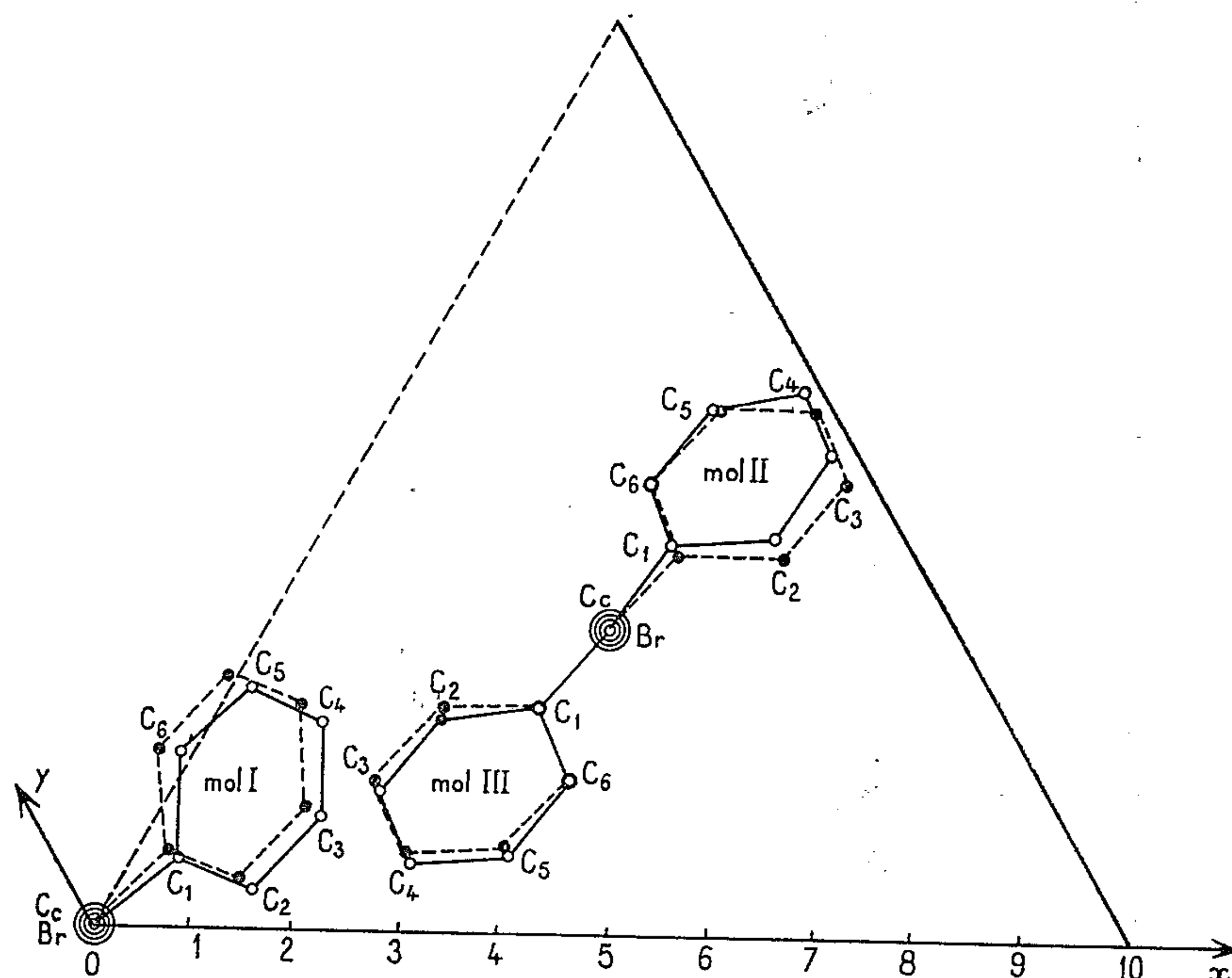


Fig. B. — △ et pointillés, position 1961; ⊙ et traits pleins, affinement.

et $47° \pm 1°,1$), mais leur valeur moyenne de $45°,9$ est nettement différente du complément aigu de $52°,3$ de la molécule I (angle réel : $127°,7 \pm 1°,4$).

En outre, l'affinement indique que le phényle 1 de la molécule I sur Oz se rapproche de Ox d'un angle de 5° environ (angle de $42°,8$ au lieu de $47°,5$ en 1961), tandis que les phényles 1 des molécules II et III, presque parallèles entre eux, s'écartent de la parallèle à Ox de 4° environ (51°). L'édifice bimoléculaire sur Oz fait donc un angle de 8° avec ceux placés sur les axes internes. Cette rotation en sens inverse des phényles des trois molécules par rapport à Ox, est nettement visible sur la projection xyO (*fig.* B).

(*) Séance du 25 janvier 1965.

(1) C. Stora, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 1512.

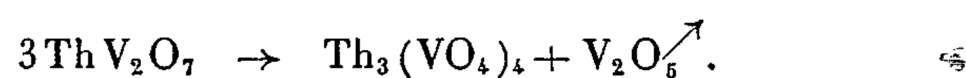
(2) W. R. Buising et H. A. Lévy, C. F. Memo. 59-4-37, Oak Ridge National Laboratory, April 1959.

(*Laboratoire de Cristallochimie, Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *L'orthovanadate de thorium.* Note (*) de MM. **Gilles Le Flem**, **Antoine Hardy** et **Paul Hagenmuller**, présentée par M. Paul Pascal.

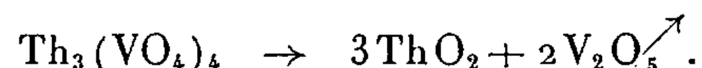
La structure, type zircon lacunaire, de l'orthovanadate de thorium $Th_3(VO_4)_4$ est mise en évidence par l'existence de solutions solides sans lacune de miscibilité avec l'orthovanadate de cérium $CeVO_4$, de formule $Th_{3x}Ce_{4(1-x)}(VO_4)_4$. Ce résultat est confirmé par l'obtention de vanadates mixtes de thorium et de sodium $Th_{(9-x)/3}Na_{4x/3}(VO_4)_4$ isomorphes de $Th_3(VO_4)_4$. Les paramètres de $Th_3(VO_4)_4$ ont été précisés : $a = 7{,}26$ Å, $c = 6{,}474$ Å.

Dans un Mémoire récent G. Le Flem et P. Hagenmuller ont mis en évidence l'existence dans le système V_2O_5-ThO_2 de trois phases non signalées : un métavanadate $Th(VO_3)_4$, un pyrovanadate ThV_2O_7 et un orthovanadate $Th_3(VO_4)_4$ [1]. Deux méthodes de préparation de l'orthovanadate ont été proposées, l'une par calcination sous oxygène à 1050°C d'un coprécipité des hydroxydes ThO_2, nH_2O et VO_2, nH_2O dans le rapport atomique $V/Th = 4/3$, l'autre par dégradation thermique du pyrovanadate de thorium à 1200°C :



$$3ThV_2O_7 \rightarrow Th_3(VO_4)_4 + V_2O_5\nearrow.$$

L'orthovanadate de thorium se décompose sous pression d'oxygène d'une atmosphère vers 1250°C en laissant un résidu de thorine :



$$Th_3(VO_4)_4 \rightarrow 3ThO_2 + 2V_2O_5\nearrow.$$

Une étude sur un monocristal obtenu par dégradation de ThV_2O_7 montre que $Th_3(VO_4)_4$ présente une symétrie quadratique et appartient au groupe d'espace D_{4h}^{19}, $I\,4_1/amd$. Les paramètres mesurés par la méthode du cristal oscillant possèdent les valeurs suivantes :

$$a = 7{,}26 \pm 0{,}05 \text{ Å},$$
$$c = 6{,}474 \pm 0{,}009 \text{ Å},$$

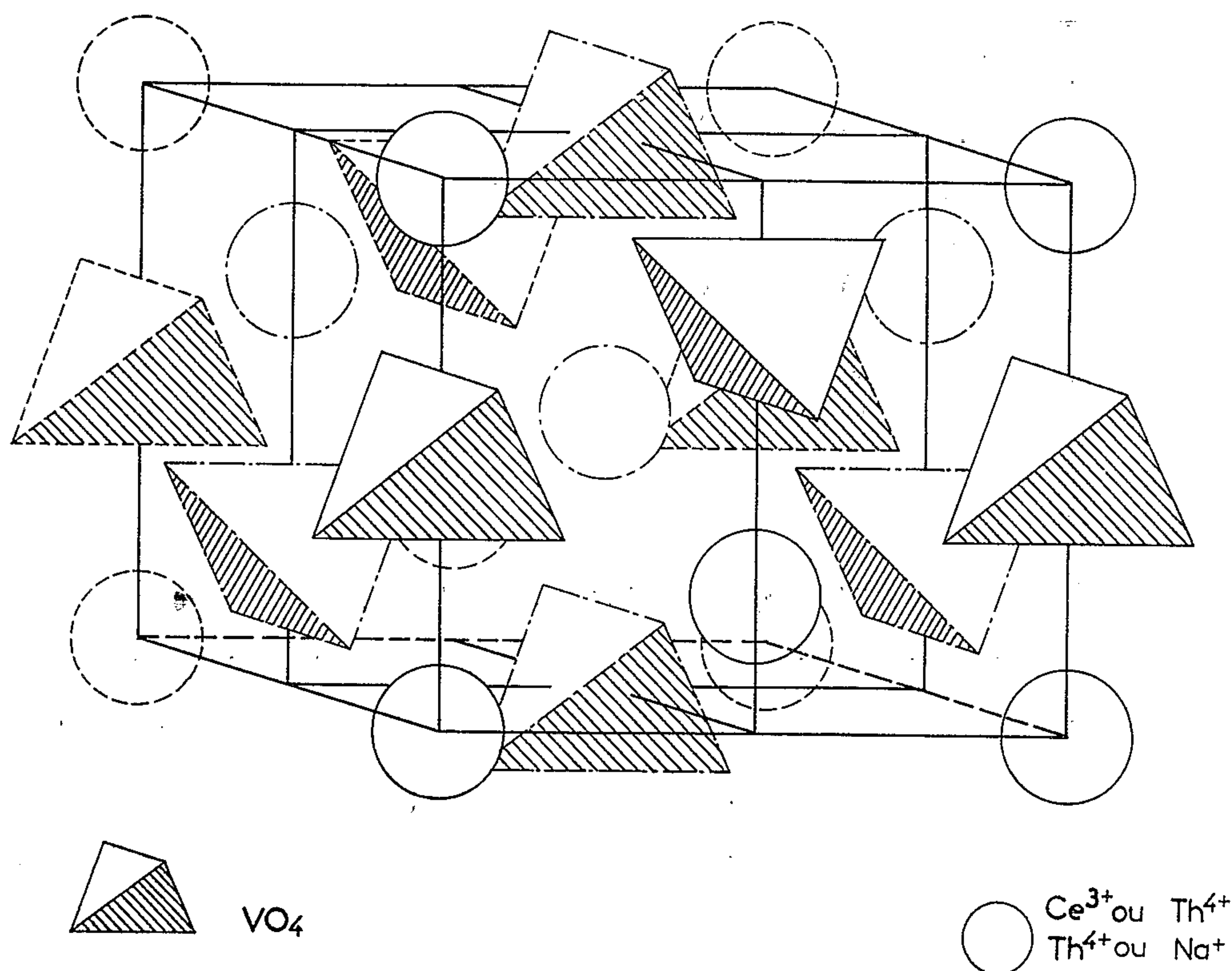
d'où

$$\frac{c}{a} = 0{,}891.$$

La densité déterminée picnométriquement ($d = 6{,}24$) impose un motif $Th_3(VO_4)_4$ par maille.

Ces données cristallographiques sont voisines de celles des orthovanadates de lanthanides LVO_4 de type zircon décrits par Milligan et Vernon [2] : le groupe d'espace est identique, le paramètre a varie de 6,78 à 7,34 Å et le paramètre c varie de 6,12 à 6,47 Å, ils comportent quatre motifs LVO_4 par maille. Ce rapprochement nous a amenés à envisager la formation possible de cristaux mixtes avec l'un d'entre eux : le vanadate de cérium $CeVO_4$.

Nous avons calciné sous oxygène des coprécipités d'hydroxydes de thorium, de vanadium et de cérium tétravalents en proportions convenables. La température et la durée de la réaction augmentent avec le taux en ThO_2; pour les phases limites elles varient respectivement de 650 à 1050°C et de 15 à 200 h. Nous obtenons une série continue de cristaux mixtes entre $CeVO_4$ et $Th_3(VO_4)_4$; leur formule s'énonce $Th_{3x}Ce_{4(1-x)}(VO_4)_4$ avec $0 \leqq x \leqq 1$.



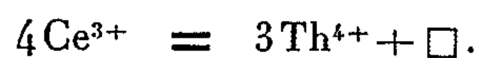
L'isomorphie des orthovanadates de cérium et de thorium implique que la structure de celui-ci est du type zircon, un site de Ce (III) sur quatre étant remplacé par une lacune selon le schéma

$$4 Ce^{3+} = 3 Th^{4+} + \square.$$

Aucune structure de type zircon lacunaire ne nous semble avoir été signalée antérieurement.

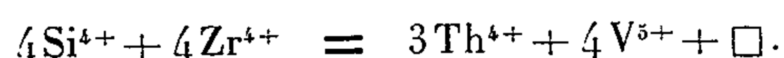
L'absence de raies de surstructure dans le spectre de poudre de $Th_3(VO_4)_4$ suppose une répartition désordonnée des lacunes dans les sites correspondants; des recuits effectués à diverses températures ne nous ont pas permis jusqu'ici de mettre en évidence une variété ordonnée.

Le caractère lacunaire de la structure de $Th_3(VO_4)_4$ peut être confirmé par l'introduction dans la maille d'ions sodium Na^+ de rayon ionique (0,99 Å) voisin de celui du thorium (1,02 Å) :



Des solutions solides de formule $Th_{(9-x)/3}Na_{4x/3}(VO_4)_4$ ($0 \leq x \leq 1$) s'obtiennent par action à 1050°C du carbonate de sodium en proportion voulue sur un coprécipité de ThO_2, $n H_2O$ et de VO_2, $n H_2O$ obtenu avec un rapport atomique V/Th égal à $12/9 - x$. Elles s'étendent jusqu'à la composition limite $Th_{8/3}Na_{4/3}(VO_4)_4$ correspondant à l'occupation de toutes les lacunes disponibles. Dans tous les cas les spectres Debye-Scherrer sont identiques, aux erreurs de mesure près, à celui de $Th_3(VO_4)_4$; cette similitude exclut la présence simultanée de pyrovanadate et d'orthovanadate de thorium que pouvait impliquer le rapport $V/Th > 4/3$; elle exclut également la formation simultanée de $Th_3(VO_4)_4$ et d'orthovanadate de sodium Na_3VO_4, le spectre de poudre des mélanges correspondants comportant celui des deux phases, même pour des valeurs de x relativement faibles, malgré le facteur de diffusion élevé de l'ion Th^{4+}.

L'orthovanadate de thorium correspond donc effectivement à une structure de type zircon lacunaire, dans laquelle le groupement VO_4 se substitue au groupement SiO_4 de $ZrSiO_4$, un site de zirconium sur quatre étant remplacé par une lacune. Ce résultat se résume dans le schéma suivant :



$$4Si^{4+} + 4Zr^{4+} = 3Th^{4+} + 4V^{5+} + \square.$$

Une étude sur monocristal permettra de préciser la structure de l'orthovanadate de thorium par la détermination dans la maille élémentaire des diverses positions atomiques.

(*) Séance du 1er février 1965.

(1) G. Le Flem et P. Hagenmuller, *Rev. Hautes tempér. et Réfract.*, 1, 1964, p. 149-152.
(2) W. O. Milligan et L. W. Vernon, *J. Phys. Chem.*, 56, 1952, p. 145-148.

(*Service de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Bordeaux, 351, cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Les tellurures* LTe_3 *des éléments des terres rares.* Note (*) de Mme **Marie-Paule Pardo**, MM. **Ouri Gorochov**, **Jean Flahaut** et **Louis Domange**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les tellurures LTe_3 des terres rares sont observés du lanthane au thulium, et avec l'yttrium. Ils sont isotypes. On donne les valeurs des paramètres de leur réseau quadratique et de leur densité. L'analyse thermique différentielle établit que ces composés sont stables à basse température, et subissent par chauffage une transformation péritectique dont on précise la température.

En 1958, Naderi [1] a montré, dans notre laboratoire, que l'action de vapeurs de tellure entraînées par un courant d'hydrogène sec sur le chlorure de cérium anhydre vers 1000°C conduit généralement à un mélange de deux tellurures de cérium. L'un de ceux-ci, de formule $CeTe_2$, est quadratique et nous avons montré depuis qu'il possède le type cristallin de Fe_2As [(2), (3)]. L'autre cristallise en lamelles dorées facilement clivables, et est plus riche en tellure que le précédent, mais sa formule n'a pu être exactement déterminée par Naderi. L'étude des cristaux de cette phase, faite à cette époque, montrait que le réseau est probablement quadratique, les paramètres mesurés le long de deux directions orthogonales étant égaux, et les diagrammes de diffraction de rayons X correspondants étant identiques [1]. Mais le troisième paramètre ne pouvait être calculé par suite de la mauvaise qualité des cristaux.

En 1961, Carter [4] décrit ce composé sous la formule $CeTe_3$, et montre que le réseau est quadratique, avec une maille très allongée de paramètres

$$a = 4,38\ \text{Å}, \qquad c = 26,1\ \text{Å}.$$

Le cristal serait imparfaitement périodique dans la direction de l'axe c. En 1963, Ramsey, Steinfink et Weiss [5], retrouvent dans le cas de $LaTe_3$ un réseau quadratique analogue de groupe d'espace apparent $P4_{2/n}$. Cependant pour expliquer les conditions d'extinction observées, ils admettent que le cristal est formé de macles entre deux réseaux orthorhombiques centrés sur la face A, qui aurait ses deux arêtes égales [6]. Les paramètres donnés pour $LaTe_3$ sont :

$$a = b = 4,407\ \text{Å}, \qquad c = 26,14\ \text{Å}.$$

Poursuivant les travaux de Naderi, nous avons tout d'abord cherché à établir expérimentalement la formule de ces composés. Dans ce but nous avons préparé, par union directe des éléments en ampoule scellée, à 500°C, une série de produits de compositions comprises entre $CeTe_{2,5}$ et $CeTe_5$. Lorsque le chauffage est interrompu par un refroidissement progressif, les produits préparés donnent toujours les mêmes diagrammes des rayons X, sans variation des paramètres, et sans raies nouvelles pour les compositions comprises entre $CeTe_{2,7}$ et $CeTe_4$ environ. Nous pouvons

en déduire l'existence d'un composé défini, sans domaine d'homogénéité. Mais l'impossibilité où nous étions de déceler la présence de phases étrangères, nécessairement présentes dans certains de ces produits, nous empêchait de mieux préciser la formule du composé. Cependant, lorsque les préparations sont effectuées à 800°C, on observe toujours à l'intérieur des ampoules scellées un excès de tellure lorsque la composition globale des produits est supérieure à la formule LTe_3.

L'étude des densités ne permet pas de localiser un composé défini entre $CeTe_2$ et le tellure, car les points représentatifs des densités, exprimés en fonction du pourcentage d'atomes de tellure par rapport au nombre total d'atomes présents, se situent sur une même ligne, sans révéler la discontinuité qui pourrait se produire au niveau d'une combinaison. Les valeurs obtenues, pour une série de produits préparés dans les mêmes conditions, et possédant donc sensiblement la même porosité, sont les suivantes :

	Composition.						
	$CeTe_{1,5}$.	$CeTe_2$.	$CeTe_{2,57}$.	$CeTe_{2,75}$.	$CeTe_{2,91}$.	$CeTe_3$.	$CeTe_{3,5}$.
Densité..........	6,67	6,94	6,82	6,77	6,73	6,72	6,66

Nous avons alors effectué l'analyse thermique de tous ces produits, en plaçant les échantillons à l'intérieur de minces ampoules de silice scellées dans le but d'éviter leur dissociation. Les produits riches en tellure n'ont pas de fusion congruente. Parmi les accidents thermiques observés sur leur courbe d'analyse thermique, on relève la présence constante d'un accident correspondant à l'existence d'un eutectique formé dans la région riche en tellure, à condition que la composition du produit soit supérieure à LTe_3. Le fait que cet accident disparaisse au niveau de la composition LTe_3 est un argument en faveur de l'attribution de cette formule au composé défini le plus riche en tellure.

Enfin, l'étude approfondie de la résistivité électrique et de sa variation en fonction de la température effectuée pour diverses compositions du système tellure-cérium, que nous présenterons prochainement, confirme l'individualité chimique du composé $CeTe_3$.

Ayant ainsi établi la composition LTe_3 pour la phase étudiée, nous avons constaté que cette phase se retrouve à l'intérieur de la série des terres rares, du lanthane au thulium inclus, et avec l'yttrium. Cependant, pour les derniers éléments de ce groupe : erbium et thulium, la préparation doit être effectuée à température peu élevée (500 à 550°C), car nous montrerons plus loin que $ErTe_3$ et $TmTe_3$ subissent une transformation péritectique respectivement à 678 et 553°C.

Il n'a pas été possible de préparer des composés de ce type avec l'ytterbium et le lutécium, même à la température de 500°C.

Tous ces composés, qui sont décrits ici pour la première fois, ont des diagrammes de rayons X du même type qui s'interprètent dans un réseau

quadratique, avec les paramètres du tableau I. Les masses spécifiques calculées concordent avec les densités mesurées en plaçant 4 mol LTe_3 par maille.

TABLEAU I.

Paramètres et densités des composés LTe_3 *des terres rares et de l'yttrium.*

	a (Å). (± 0,005).	c (Å). (± 0,03).	$\frac{a}{c}$. (± 0,007).	d_{cal} (g/cm³).	d_{mes}.
$LaTe_3$	4,422	26,09	5,900	6,80	6,65
$CeTe_3$	4,398	25,99	5,910	6,91	6,87
$PrTe_3$	4,376	25,89	5,916	7,02	6,82
$NdTe_3$	4,364	25,80	5,912	7,13	7,12
$SmTe_3$	4,335	25,65	5,917	7,35	–
$GdTe_3$	4,326	25,58	5,913	7,49	–
$TbTe_3$	4,310	25,52	5,921	7,59	–
$DyTe_3$	4,296	25,45	5,924	7,71	–
$HoTe_3$	4,290	25,40	5,920	7,79	–
$ErTe_3$	4,282	25,36	5,922	7,86	–
$TmTe_3$	4,274	25,34	5,929	7,93	–
YTe_3	4,303	25,49	5,923	6,64	–

Le diagramme de Debye et Scherrer de $LaTe_3$ est décrit dans le tableau II.

TABLEAU II.

Diagramme de Debye et Scherrer de $LaTe_3$.

d (Å).	I.	h, k, l.	d (Å).	I.	h, k, l.
6,52	f	0 0 4	1,410	mf	2 2 8
3,26	ff	0 0 8	1,378	mF	1 1 17
3,09	FFF	1 1 1	1,351	mf	1 3 5
2,942	FF	1 1 3	1,305	f	0 0 20
2,682	F	1 1 5	1,260	ff	1 3 9
2,395	mf	1 1 7	1,205	f	1 3 11
2,174	mF	0 0 12	1,186	mf	0 0 22
1,890	m	1 1 11	1,047	m	4 0 8
1,864	mf	0 0 14	1,034	mf	1 3 17
1,830	mF	2 0 8	0,9899	mF	1 1 25
1,688	mf	1 1 13	0,9855	f	4 0 12
1,564	m	2 2 0	0,9448	m	2 2 22
1,427	f	2 0 14			

L'analyse thermique des composés LTe_3 permet de les diviser en deux groupes. Du lanthane à l'holmium et avec l'yttrium, la courbe d'analyse thermique présente deux crochets endothermiques successifs. Le premier est dû à la décomposition de LTe_3 avec formation d'un tellurure plus pauvre en tellure, que nous désignerons pour le moment par N, et de tellure. Le deuxième provient de la décomposition de ce tellurure N en un mélange de tellurure LTe_2 et de tellure. Ces deux transformations sont réversibles, et se retrouvent sur la courbe de refroidissement, géné-

ralement à des températures légèrement plus basses que celles de la montée en température. Elles correspondent aux réactions de transformations péritectiques successives des composés N et LTe_3.

Le tellurure désigné par N est un composé défini, actuellement à l'étude, dont la formule est L_2Te_5 ou L_3Te_8, et que nous décrirons prochainement.

Dans le cas de l'erbium et du thulium, un seul crochet est mis en évidence sur la courbe d'analyse thermique, correspondant à la décomposition réversible de LTe_3 en L_2Te_3 (type ζ) et tellure : pour ces éléments il n'existe plus les composés LTe_2 et N.

Le tableau ci-dessous donne les températures limites de stabilité T_t de la phase LTe_3, en degrés centigrades (à $\pm$ 2°), mesurées au cours de la montée en température :

	$LaTe_3$.	$CeTe_3$.	$PrTe_3$.	$NdTe_3$.	$SmTe_3$.	$GdTe_3$.
T_t(°C)	779	829	832	834	823	813

	$TbTe_3$.	$DyTe_3$.	$HoTe_3$.	$ErTe_3$.	$TmTe_3$.
T_t(°C)	-	788	760	678	553

On remarque que la température de décomposition péritectique est la plus élevée au niveau du praséodyme et du néodyme, décroît ensuite régulièrement jusqu'à l'holmium, puis tombe nettement pour les deux derniers éléments.

(*) Séance du 1er février 1965.

(1) A. NADERI CHIRAZI, *Thèse de Doctorat d'Université de Pharmacie*, Paris, 1958.

(2) L. DOMANGE, J. FLAHAUT, M. P. PARDO, A. NADERI CHIRAZI et M. GUITTARD, *Comptes rendus*, 250, 1950, p. 857.

(3) M. P. PARDO, J. FLAHAUT et L. DOMANGE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 953; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 3267.

(4) P. L. CARTER, in *Metallurgy of Semiconductor Materials*, Interscience Publishers, New York, 1961, p. 260.

(5) T. H. RAMSEY, H. STEINFINK et E. J. WEISS, *Proceedings of the third Conference on Rare Earth Research*, 1963, in *Rare Earth Research*, II, Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1964, p. 315.

(6) H. STEINFINK, dans une Communication personnelle nous a donné les groupes d'espaces suivants : C*m* 2 *m*, C *mc* 2 ou C 2 *cm*.

(*Laboratoire de Chimie minérale,*
Faculté de Pharmacie,
4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Hydrolyse de l'ion béryllium en milieu perchlorate de sodium.* Note (*) de M. **François Bertin**, Mlle **Germaine Thomas** et M. **Jean-Claude Merlin**, présentée par M. Georges Champetier.

En appliquant la méthode de la surface potentiométrique de Lefebvre, les auteurs ont identifié les complexes polynucléaires hydroxylés formés par hydrolyse de l'ion Be^{2+} dans des solutions 10^{-3} M à 50.10^{-3}M, pour une force ionique 0,5 M en perchlorate de sodium. Les constantes de dissociation des complexes $Be_3(OH)_3^{3+}$, $Be_2(OH)^{3+}$ et $Be(OH)_2$ sont déterminées, ainsi que la répartition des différentes espèces, en fonction du pH.

Dans le cadre d'un travail sur les complexes du béryllium, nous avons été amenés à étudier, dans nos conditions opératoires, le comportement des ions Be^{2+}, en solution aqueuse, les résultats publiés par de nombreux auteurs n'étant pas concordants [(1) à (6)].

Nous avons suivi potentiométriquement la neutralisation par la soude d'une série de solutions de concentrations en Be^{2+} comprises entre 1 et 80 mM/l, à force ionique 0,5 M ($NaClO_4$). Les mesures de pH sont effectuées avec une électrode en verre.

Les solutions de perchlorate de béryllium sont préparées à partir d'une solution de base obtenue par dissolution d'oxyde de béryllium hydraté (1,34 H_2O), dans un excès d'acide perchlorique, cet excès d'acide étant dosé par potentiométrie et neutralisé. Chaque solution contient une quantité connue et suffisante d'acide perchlorique libre pour que, au départ, tout le béryllium $(Be)_0$ soit sous la forme Be^{2+}.

Le faisceau de courbes de neutralisation obtenues met nettement en évidence le déplacement des courbes avec la dilution, dû aux phénomènes d'hydrolyse.

Les résultats sont exploités par la méthode de Lefebvre [(7), (8)]. Pour cela, nous déterminons, pour chaque concentrations, la fonction $pH = f(\bar{n})$; ($\bar{n}$, nombre moyen d'ions OH^- liés par ion béryllium).

Le réseau des courbes de formation est représenté dans la figure 1 pour des valeurs de $\bar{n}$ comprises entre 0 et 1. Au-delà, en effet, l'hydroxyde précipite, et nous signalons que, aux grandes dilutions, $(Be)_0 < 5.10^{-3}$, pour $\bar{n} > 0,8$, cette formation d'hydroxyde rend les équilibres très lents à s'établir et complique aussi l'interprétation des résultats dans ce domaine.

Les courbes de la figure 1 sont, dans leur partie médiane, pratiquement parallèles et équidistantes, ce qui nous a laissé prévoir, *a priori*, l'existence, dans cette région, d'un seul et même complexe, quelle que soit la dilution. Ce fait est confirmé par l'examen des *courbes* $pH = f(\log V)$ tracées pour chaque valeur de $\bar{n}$ et qui, pour $0,2 < \bar{n} < 0,7$, sont des droites parallèles de pente 2/3.

En utilisant les notations de Lefebvre, et appelant S l'intégrale $\int_0^{\bar{n}} \mathrm{pH}\, d\bar{n}$ et surface réduite $S_r = S - \bar{n}\,\mathrm{pH}$, nous avons la relation

$$S_r = S - \bar{n}\,\mathrm{pH} = \log \frac{(\mathrm{Be}^{2+})}{(\mathrm{Be})_0} + 0{,}43\, \frac{\partial S}{\partial \log V} \tag{1}$$

et

$$\frac{\partial S}{\partial \log V} = \int_0^{\bar{n}} \frac{\partial\, \mathrm{pH}}{\partial \log V}\, d\bar{n} = 1 - \bar{N}, \tag{2}$$

$\bar{N}$ est le nombre moyen de particules en solution (à l'exclusion des ions H^+ et OH^-).

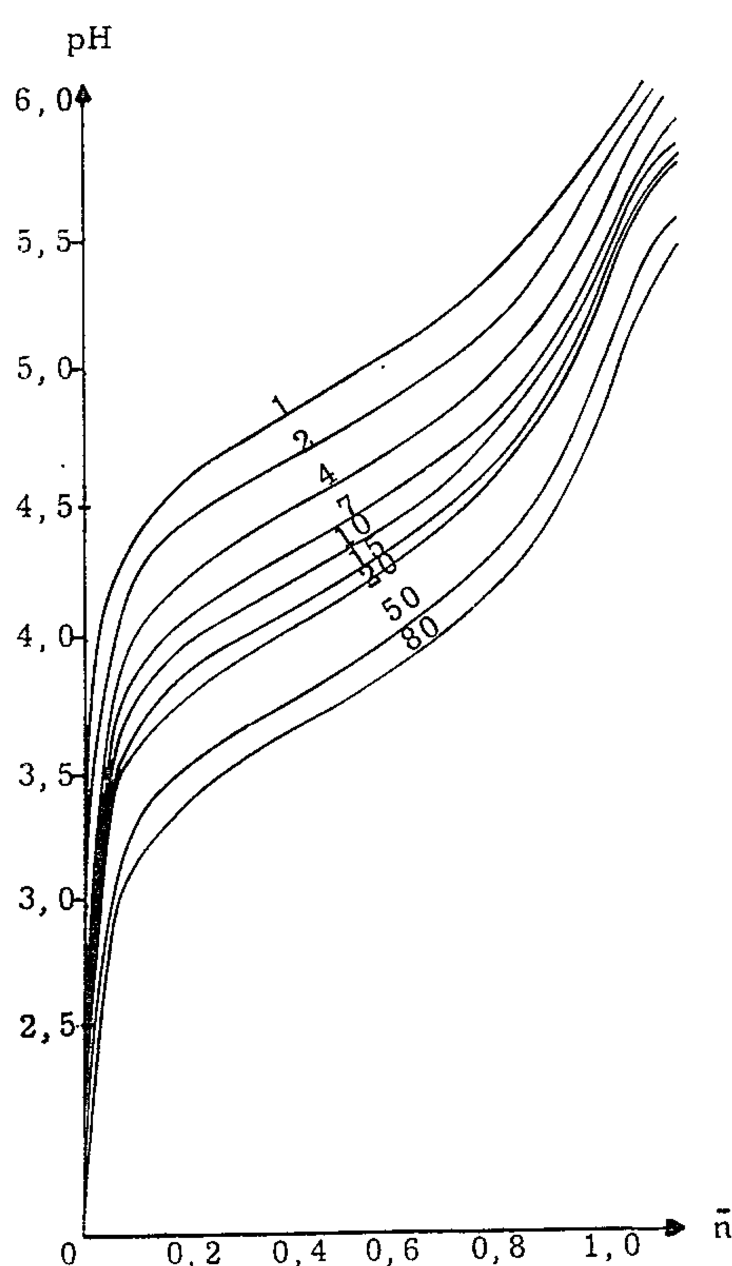


Fig. 1. — Courbes de formation pH = $f(\bar{n})$ pour des concentrations $[\mathrm{Be}]_0$ (en mM/l).

Pour une concentration initiale $(\mathrm{Be})_0$ connue, nous mesurons S_r, nous calculons

$$\int_0^{\bar{n}} \frac{\partial\, \mathrm{pH}}{\partial \log V}\, d\bar{n}$$

par mesure de la surface située au-dessous de la courbe, puis (Be^{2+}) et $\bar{N}$. Nous avons effectué ces mesures pour les deux concentra-

tions 2-50.10^{-3} mole/l. Si le complexe formé est de la forme $Be_p(OH)_q^{(2p-q)+}$ $\overline{N}$ nous permet de déterminer, pour $0 < \bar{n} < 1$, des nombres moyens $\bar{p}$ et $\bar{q}$, puisque

$$\overline{N} = \frac{(Be^{2+})}{(Be)_0} + \frac{1}{\bar{p}}\,\frac{(Be)_c}{(Be)_0} \qquad (3)$$

$(Be)_c = (Be)$ sous forme de complexe, et

$$\bar{n} = \sum \frac{\bar{q}}{\bar{p}}\,\frac{(Be)_c}{(Be)_0}.$$

Pour $(Be)_0 = 5.10^{-2}$, nous obtenons, pour $0 < \bar{n} < 0{,}6$ des valeurs de $\bar{p}$ et $\bar{q}$ variables et inférieures à 3, mais pour $\bar{n} > 0{,}6$, une valeur sensiblement constante de $\bar{p}$ et $\bar{q}$ égale à 3. Il en résulte que pour $\bar{n} > 0{,}6$, le complexe formé est $Be_3(OH)_3^{3+}$, en accord avec la valeur constante 2/3 de la pente des courbes $pH = f(\log V)$ observée pour $0{,}2 < \bar{n} < 0{,}7$.

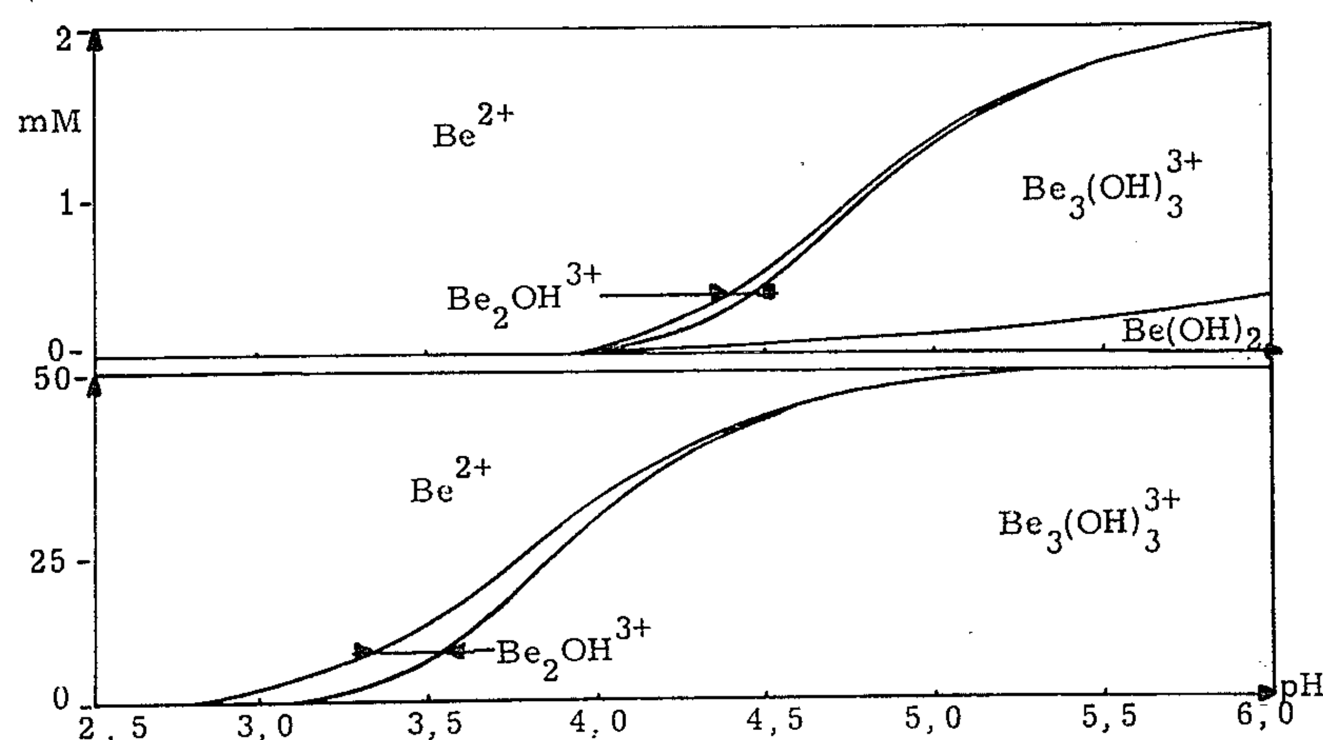
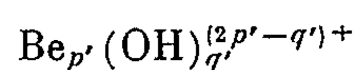


Fig. 2. — **Courbes de répartition des complexes du béryllium en fonction du pH.**

Nous calculons, dans ce domaine, la constante

$$K_{33} = \frac{(Be_3(OH)_3^{3+})\,(H^+)^3}{(Be^{2+})^3} = 1{,}53.10^{-9}, \qquad \text{soit} \quad \log K_{33} = -8{,}81$$

qui nous permet d'obtenir pour $0{,}1 < \bar{n} < 0{,}6$, la concentration en $Be_3(OH)_3^{3+}$, et, par différence, la concentration en béryllium existant en solution sous une forme complexée :



$$Be_{p'}(OH)_{q'}^{(2p'-q')+}$$

à l'aide des équations (3) dans lesquelles p, $\bar{q}$ et $(Be)_c$ sont remplacés respectivement par $\bar{p}'$, $\bar{q}'$ et $(Be)_{c'} = (Be)_c - (Be)_{33}$. Les valeurs obtenues pour $\bar{p}'$ et $\bar{q}'$ sont cohérentes, respectivement 1,75 et 0,75. Compte tenu de l'imprécision due aux calculs par différence, nous admettons l'existence

de l'ion $Be_2(OH)^{3+}$. Les valeurs cohérentes obtenues pour la constante d'équilibre de cet ion confirment cette déduction

$$K_{12} = \frac{(Be_2(OH)^{3+})\,(H^+)}{(Be^{2+})^2} = 5{,}7.10^{-4}, \qquad \text{soit} \quad \log K_{12} = -3{,}24.$$

Pour les grandes dilutions, la présence de $Be_3(OH)_3^{3+}$ et $Be_2(OH)^{3+}$ n'explique pas tous le phénomène : pour $(Be)_0 = 2.10^{-3}$, la somme $(Be)_{33} + (Be)_{12}$, calculée à partir des constantes de dissociation, est inférieure à la concentration $(Be)_c$ déduite de la surface potentiométrique, et la différence augmente avec $\bar{n}$. Nous avons pensé à la formation d'hydroxyde $Be(OH)_2$, et calculé, dans cette hypothèse, la concentration en hydroxyde

$$(Be)_{21} = (Be)_c - (Be)_{33} - (Be)_{12}$$

et la constante

$$K_{21} = \frac{(Be(OH)_2)\,(H^+)^2}{(Be^{2+})} = 1{,}0.10^{-11}, \qquad \text{soit} \quad \log K_{21} = -11{,}0.$$

Comme pour les complexes précédents, nous avons essayé de mettre en évidence la constitution 2-1 de l'hydroxyde. Les résultats ne sont pas très satisfaisants; nous en attribuons la cause, d'une part aux erreurs introduites par les calculs successifs par différence; d'autre part, et surtout, à un début de précipitation qui soustrait des ions de la solution, sans rejeter non plus, *a priori*, l'existence en très faible quantité d'un complexe $Be(OH)^+$.

Les courbes de répartition des différentes espèces, en fonction du pH, pour les concentrations 2.10^{-3} et 50.10^{-3}, montrent l'influence de la concentration sur le pH du début d'hydrolyse, la prépondérance du complexe $Be_3(OH)_3^{3+}$, l'augmentation, avec la concentration du pourcentage du complexe $Be_2(OH)^{3+}$, et, au contraire, la présence d'hydroxyde pour les faibles concentrations (*fig.* 2).

Tous ces résultats sont en accord avec ceux de Kakihana et Sillen [6] obtenus par une méthode différente dans la théorie des complexes « core + links ».

(*) Séance du 18 janvier 1965.

(1) N. V. Sidgwick et N. B. Lewis. *J. Chem. Soc.*, 128, 1926, p. 1287.
(2) J. Bjerrum, *Metal Ammine Formation in Aqueous Solution*, Copenhague, 1941, p. 176.
(3) M. Prytz, *Z. Anorg. Chem.*, 180, 1929, p. 355; 197, 1931, p. 103-231.
(4) J. Faucherre, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1954, p. 260.
(5) G. Mattock, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4835.
(6) H. Kakihana et L. G. Sillen, *Acta Chem. Scand.*, 10, 1956, p. 985.
(7) J. Lefebvre, *J. Chim. Phys.*, 54, 1957, p. 553.
(8) J. Lefebvre, *J. Chim. Phys.*, 55, 1958, p. 227.

(*Laboratoire de Chimie minérale et analytique de la Faculté des Sciences, 1, rue Raulin, Lyon, Rhône.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Équilibres liquide-solide du système* SO_2-SO_3. Note (*) de MM. **Jean Bernard** et **René Mercier**, présentée par M. Georges Champetier.

L'analyse thermique des solutions de SO_3 dans SO_2 met en évidence l'existence d'un domaine étendu de solutions solides dans la zone riche en SO_2.
La détermination cryoscopique des masses molaires de SO_3 en solution infiniment diluée montre que SO_3 existe uniquement sous forme monomère tant dans la phase liquide que dans la phase solide en équilibre.

Le bioxyde de soufre liquide constitue un milieu fréquemment utilisé dans l'étude des réactions entre le trioxyde de soufre et divers composés.

Il nous a donc paru intéressant d'étudier de façon systématique les équilibres liquide-solide dont le système binaire SO_2-SO_3 pouvait être le siège.

Nous avons cherché :

— à tracer le diagramme d'équilibre dans un domaine de concentrations en SO_3 aussi vaste que possible;

— à déterminer la masse moléculaire limite de SO_3 aux très faibles concentrations.

A notre connaissance, une telle étude n'avait pas encore été tentée. Il existe bien des études cryométriques, mais faites dans d'autres solvants que SO_2 (1) et la seule détermination de masse molaire de SO_3 faite dans ce solvant a été effectuée par ébulliométrie (2).

Partie expérimentale. — Les solutions sont préparées de la façon suivante :

— On condense à — 25°C dans un tube laboratoire, un volume connu de SO_2 préalablement séché et distillé. Le poids correspondant s'en déduit par la relation

$$d_4^{-25} = 1,4975 \quad (^3).$$

— On dispose d'autre part de petites ampoules scellées à col long remplies partiellement de SO_3 anhydre. Le SO_3 a été préparé par distillation d'oléum en présence de P_4O_{10} suivant la technique préconisée en (4).

Après avoir brisé la pointe de l'ampoule, celle-ci est introduite rapidement à la partie supérieure du tube laboratoire et le SO_3 est transféré de l'ampoule dans le SO_2 en faisant un vide partiel par abaissement de température.

L'ampoule vide est ensuite éliminée et le poids de SO_3 se déduit de l'augmentation du poids du tube laboratoire.

Les températures sont enregistrées par l'intermédiaire d'un couple coaxial fer-constantan. La précision de la détermination des points singuliers des courbes d'échauffement ou de refroidissement est de l'ordre de 0,1°C.

Le problème délicat de l'agitation du milieu a été résolu en agitant mécaniquement le tube laboratoire dans le cryostat à raison de 120 battements/mn et non par une agitation intérieure difficile à mettre en œuvre.

L'étude a porté sur une vingtaine de solutions dont le titre massique variait de 1 à 30 %.

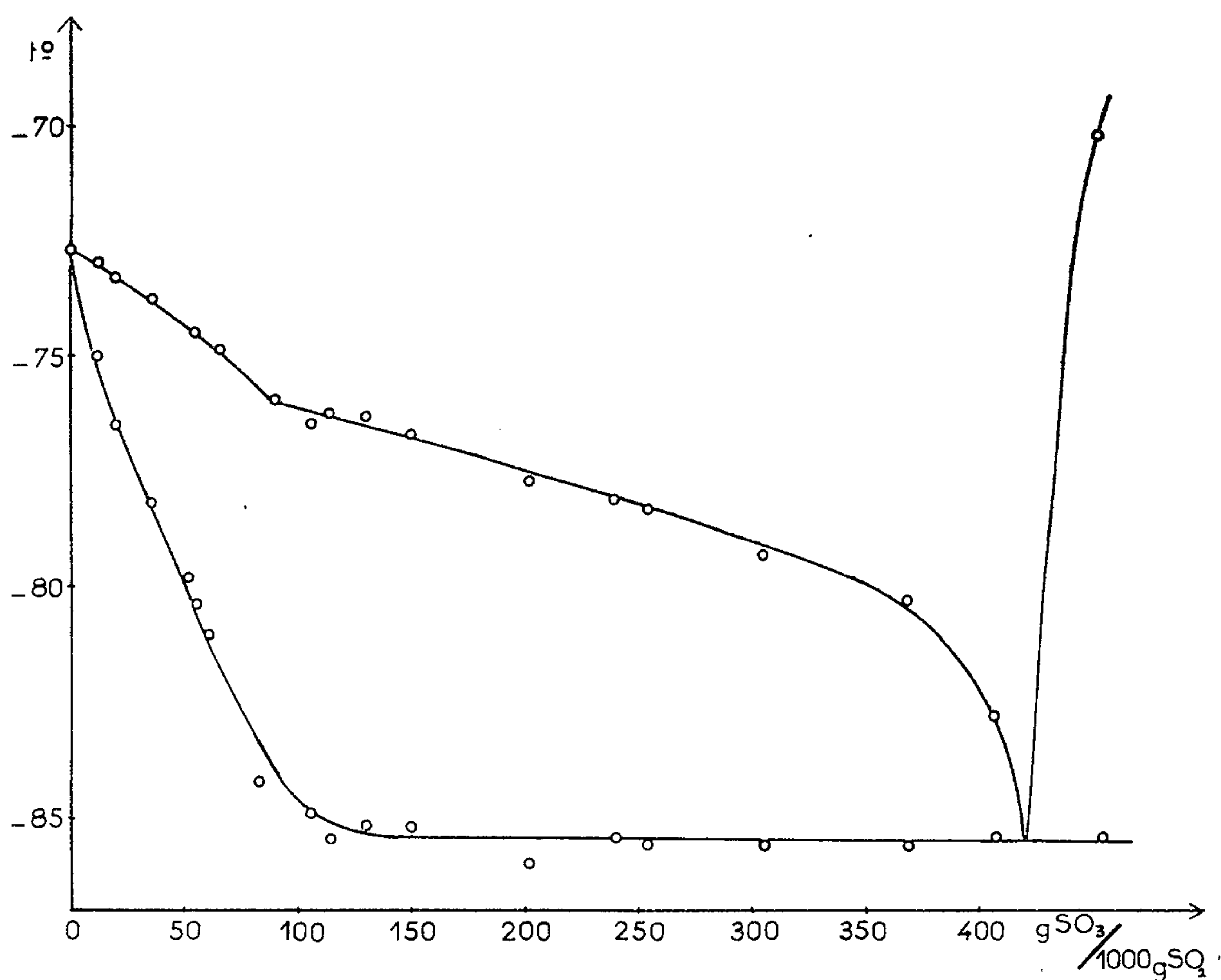
Le diagramme d'équilibre obtenu est représenté par la figure 1.

Sa description n'appelle que peu de commentaires.

— Aux faibles concentrations, le système SO_2-SO_3 constitue une solution solide.

— Il existe un eutectique dont les coordonnées sont :

$t_e = -85.5$ °C, titre massique : environ 30 % de SO_3.



— Le liquidus présente une variation de pente assez nette pour un titre massique d'environ 10 %. Cette anomalie ne semble toutefois nullement liée à l'existence d'un péritectique.

— La reproductibilité des résultats est excellente jusqu'à environ 15 %. Elle devient plus discutable pour des teneurs en SO_3 plus élevées sans doute à cause d'une polymérisation irréversible et très lente de ce dernier corps.

— Aucune étude n'a été faite pour mettre en évidence les points d'un solvus éventuel.

Détermination de la masse moléculaire de SO_3 *aux très faibles concentrations.* — On part de la formule classique

$$\log \frac{a_1^s}{a_1^l} = \frac{L_1^0}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1^0}\right).$$

Les symboles ont les significations suivantes :
a_1^s, activité du solvant dans la phase solide;
a_1^l, activité du solvant dans la phase liquide;
L_1^0, chaleur de fusion molaire du solvant pur;
T_1^0, température de fusion du solvant pur.

Puisqu'on se propose de déterminer la masse molaire M_2 de SO_3 par extrapolation il est légitime d'utiliser cette relation dans le domaine des très faibles concentrations.

Il vient alors

$$N_2^l - N_2^s = \frac{L_1^0 \Delta T}{R(T_1^0)^2}, \qquad \Delta T = T_1^0 - T,$$

ou en introduisant les molalités μ_2^l et μ_2^s à partir de la relation

$$N_2 = \frac{M_1 \times \mu_2}{1000},$$

on obtient

$$\mu_2^l - \mu_2^s = \frac{L_1^0 \times \Delta T \times 1000}{R(T_1^0)^2 \times M_1}.$$

Si m_2^l et m_2^s représentent les masses de SO_3 correspondantes dissoutes dans 1000 g de liquide et de solide, et si M_2^l et M_2^s désignent la masse molaire de SO_3 dans ces deux milieux :

$$\left(\frac{m_2^l}{M_2^l} - \frac{m_2^s}{M_2^s}\right) = \frac{L_1^0 \times \Delta T \times 1000}{R(T_1^0)^2 \times M_1},$$

on en déduit la relation

$$\frac{1}{M_2^l} \lim \left(\frac{m_2^l}{\Delta T}\right)_{m_2^l \to 0} - \frac{1}{M_2^s} \lim \left(\frac{M_2^s}{\Delta T}\right)_{m_2^s \to 0} = \frac{1000 L_1^0}{R(T_1^0)^2 \times M_1}.$$

Bien entendu, cette relation ne permet pas de déterminer séparément M_2^l et M_2^s. Toutefois, si l'on fait l'hypothèse légitime que

$$M_2^l = M_2^s = M_2,$$

M_2 est alors donné par la relation

$$M_2 = \frac{\left[\lim \left(\frac{M_2^l}{\Delta T}\right) - \lim \left(\frac{M_2^s}{\Delta T}\right)\right] R(T_1^0)^2 M_1}{1000 L_1^0}.$$

Toutes ces grandeurs sont accessibles expérimentalement et M_2 est alors calculable,

$$T_1^0 = 200,5\,^\circ K.$$

L_1^0 peut être déterminé :

— Soit à partir de la valeur de la constante cryoscopique Ko de SO_2, mais les valeurs que nous avons pu trouver dans la littérature sont déjà anciennes [(5), (6)];

— Soit en utilisant les mesures directes de la chaleur de fusion. Les deux valeurs les plus récentes [(7), (8)] sont :

$$L_1^0 = 1\,769 \text{ cal/mole}, \qquad L_1^0 = 1\,787 \text{ cal/mole}.$$

Nous avons calculé la masse moléculaire à partir de ces deux valeurs.

Enfin les quotients limites $m_2^l/\Delta T$ et $m_2^s/\Delta T$ peuvent être évalués à partir du liquidus et du solidus de la figure 1. L'équation de ces courbes a été déterminée à partir de 12 points expérimentaux correspondant à des valeurs des titres massiques inférieurs à 10 % par la méthode des moindres carrés.

On trouve :

$$\text{Liquidus : } t°C = -72{,}7 - 0{,}0304\,m + 1{,}12.10^{-4}\,m^2 - 2{,}54.10^{-6}\,m^3,$$
$$\text{Solidus : } t°C = -72{,}7 - 0{,}196\,m + 1{,}06.10^{-3}\,m^2 + 8{,}40.10^{-7}\,m^3.$$

On en déduit :

$$\Delta T = 0{,}0304\,m - 1{,}12.10^{-4}\,m^2 + 2{,}54.10^{-6}\,m^3,$$
$$\Delta T = 0{,}196\,m - 1{,}06.10^{-3}\,m^2 - 8{,}40.10^{-7}\,m^3,$$

d'où

$$\lim\left(\frac{m_2^l}{\Delta T}\right) = 32{,}92,$$
$$\lim\left(\frac{m_2^s}{\Delta T}\right) = 5{,}096.$$

Le calcul de M_2 est alors immédiat :

$$\text{Pour } L_1^0 = 1\,769 \text{ cal/mole : } M_2 = 80{,}12.$$
$$\text{Pour } L_1^0 = 1\,787 \text{ cal/mole : } M_2 = 79{,}30.$$

Les résultats obtenus montrent qu'en solution diluée dans SO_2, SO_3 existe uniquement sous forme monomère. Ceci est vrai tant pour les solutions liquides que pour les solutions solides.

(*) Séance du 1er février 1965.

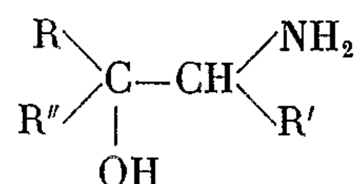
(1) G. Oddo et A. Casalino, *Gazz. Chim. Ital.*, 57, 1927, p. 40-62.
(2) G. H. Weinreich, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 465.
(3) Lange, *Z. angew. Chem.*, 1900, p. 683.
(4) J. Bernard, *Ann. Chim.*, 13e série, 4, nos 1-2, 1959.
(5) T. Klopfer, *Diss.*, Leipzig, 1908, p. 65.
(6) E. Beckmann, *Z. Phys. Chem.*, 65, 1909, p. 289.
(7) W. F. Giauque et C. C. Stephenson, *J. Amer. Soc.*, 60, 1938, p. 1389-1394 (1392).
(8) A. Perlick, 74. *V. D. I. Hauptversammlung*, Darmstadt, 1936, p. 393-395 (394).

(*Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences, 32, rue Mégevand, Besançon, Doubs.*)

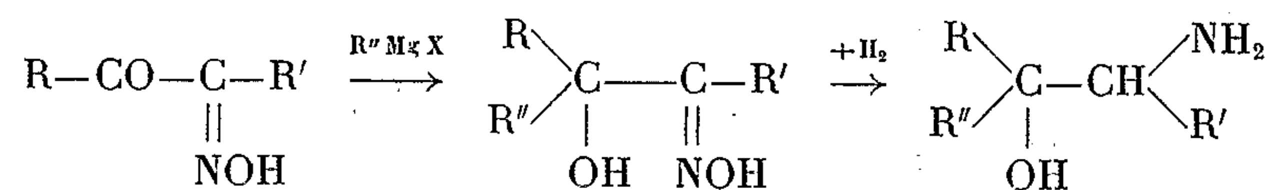
CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelles préparations d'aminoalcools à fonction alcool tertiaire.* Note (*) de Mmes **Suzanne Samné** et **Renée Rigny**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'isonitrosométhylbenzylcétone réagit avec les iodures d'alcoyl ou d'aryl magnésium en donnant les α-oximinoalcools tertiaires, qui sont facilement hydrogénés en aminoalcools.

Nous avons montré précédemment [(1), (2)] que les α-aminoalcools à fonction alcool tertiaire

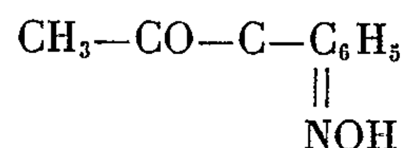


s'obtiennent par condensations magnésiennes sur les α-oximinocétones, puis réduction des α-oximinoalcools formés, au moyen du nickel de Raney à température et pression normales :

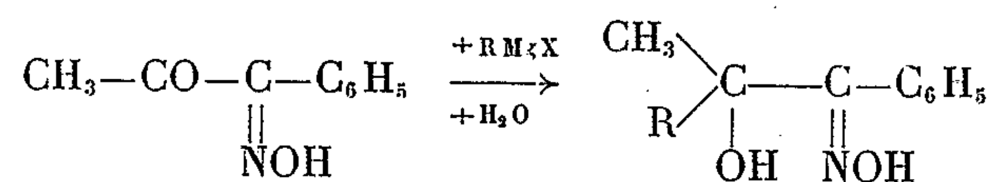


Cependant, l'hydrogénation des α-oximinoalcools, en présence de nickel de Raney, ne donne pas de bons résultats lorsque tous les substituants R′ et R″ sont aliphatiques. Par contre, dès que l'un au moins des groupements R′ ou R″ est aromatique, les aminoalcools, isolés sous forme de chlorhydrates, sont obtenus avec de bons rendements.

Dans le présent travail, nous avons voulu examiner l'influence d'un groupement aromatique R′ fixé sur le carbone porteur du groupement oximino, et effectué une série de réactions à partir de l'isonitrosométhylbenzylcétone



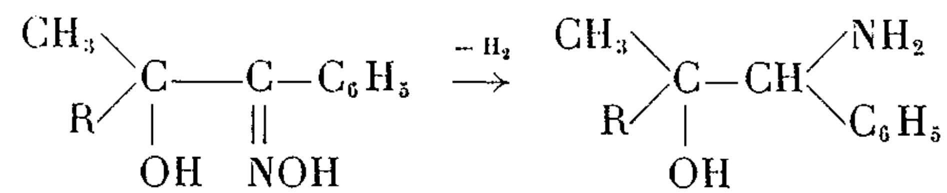
Nous avons effectué la première phase des préparations par condensation des α-oximinocétones avec des iodures d'alcoylmagnésium :



Nous avons constaté que l'utilisation des bormures d'alcoyle pour ces synthèses magnésiennes, conduit à des huiles plus ou moins visqueuses desquelles il est pratiquement impossible d'isoler des produits cristallisés. Par contre, l'emploi des iodures d'alcoyle magnésiens nous a fourni des

α-oximinoalcools, solides blancs, bien cristallisés, avec des rendements compris entre 30 et 85 %.

L'hydrogénation des α-oximinoalcools a ensuite été effectuée sous pression normale d'hydrogène, en présence de nickel de Raney :

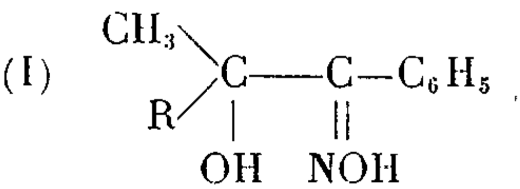


Les aminoalcools, obtenus avec de très bons rendements, se présentent souvent sous la forme de liquides visqueux, probablement en surfusion. Ils donnent tous, cependant, avec d'excellents rendements, les chlorhydrates prévus.

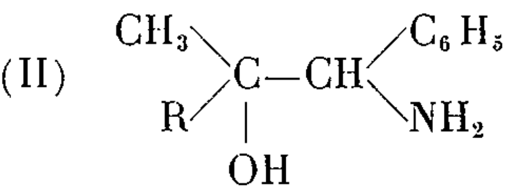
Ces résultats confirment que dans la molécule de l'α-oximinoalcool, la présence d'un groupement aromatique fixé sur le carbone porteur de la fonction oxime, favorise l'hydrogénation de celle-ci.

Nous avons ainsi préparé une série de nouveaux aminoalcools.

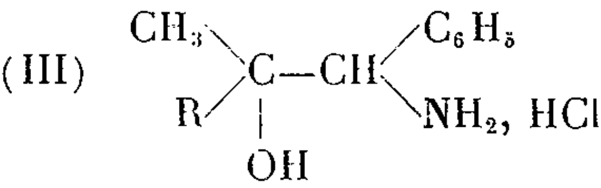
Dans ce tableau figurent les trois combinaisons obtenues à partir des magnésiens RMgI, savoir les α-oximinoalcool (I), les α-aminoalcools (II) et les chlorhydrates de ces α-aminoalcools (III).

(I) 

R...	CH_3.	C_2H_5.	C_3H_7 *n*.	C_3H_7 iso.	C_4H_9.	C_6H_5.
	$C_{10}H_{13}O_2N$ [3]	$C_{11}H_{15}O_2N$	$C_{12}H_{17}O_2N$	$C_{12}H_{17}O_2N$	$C_{13}H_{19}O_2N$	$C_{15}H_{15}O_2N$ [4]
F (°C)......	110-112	68-70	72	110	78-80	120
Rdt (%)....	85	30	30	30	35	53
Solvant.....	Toluène	Éther + éther pétrole	Éther + éther pétrole	Toluène	Éther + éther pétrole	Alcool

(II) 

	$C_{10}H_{15}ON$	$C_{11}H_{17}ON$	$C_{12}H_{19}ON$	$C_{12}H_{19}ON$	$C_{13}H_{21}ON$	$C_{15}H_{17}ON$
F (°C)......	88-89	Huile	Huile	Huile	Huile	100
Rdt (%)....	73	95	84	78	90	97
Solvant.....	Toluène	-	-	-	-	Alcool

(III) 

	$C_{10}H_{16}ONCl$	$C_{10}H_{18}ONCl$	$C_{12}H_{20}ONCl$	$C_{12}H_{20}ONCl$	$C_{13}H_{22}ONCl$	$C_{15}H_{18}ONCl$
F (°C)......	173-175	236	220 Décomp.	260 Décomp.	200 Décomp.	262
Rdt (%)....	85	75	50	65	95	86
Solvant.....	Éther + alcool	CCl_4 + dioxane	Éther + alcool	Benzène + alcool	Éther + alcool	Alcool

(*) Séance du 1er février 1965.

(1) P. Fréon, *Ann. Chim.*, 11, 1939, p. 461.

(2) S. Samné, *Ann. Chim.*, 9-10, 1957, p. 646.

(3) Mc Kenzie et Lesslie, *Ber.*, 62, 1929, p. 293; Orekhoff et Tiffeneau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 41, 1927, p. 842.

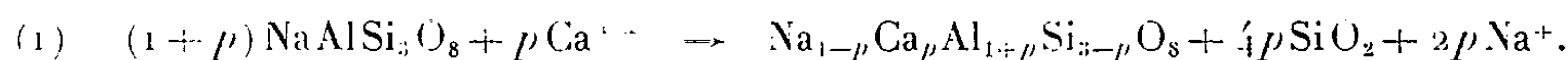
(4) Mc Kenzie et Mills, *Bér.*, 62, 1929, p. 1789.

(*Laboratoire des T. P. de Chimie organique,*
8, *rue Cuvier, Paris,* 5e.)

MINÉRALOGIE. — *Réactions des feldspaths alcalins avec des solutions hydrothermales de* $CaCl_2$. Note (*) de MM. **Jean Wyart**, Membre de l'Académie et **Germain Sabatier**.

Étude expérimentale du remplacement du sodium et du potassium dans l'albite et l'orthose par le calcium. Application au problème des myrmékites.

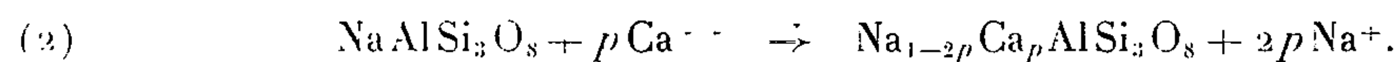
Les plagioclases forment, comme on sait, une série isomorphe dont les termes extrêmes sont l'albite $NaAlSi_3O_8$ et l'anorthite $CaAl_2Si_2O_8$. Ces formules montrent que, lorsqu'on veut passer de l'albite à un plagioclase, on doit, non seulement remplacer une partie des ions interstitiels Na^+ par Ca^{++}, mais encore modifier la composition de la charpente alumino-silicique. La transformation pourra, par exemple, s'écrire



$$(1) \quad (1+p)\,NaAlSi_3O_8 + p\,Ca^{++} \rightarrow Na_{1-p}Ca_pAl_{1+p}Si_{3-p}O_8 + 4p\,SiO_2 + 2p\,Na^+.$$

On passe ainsi d'une façon continue de l'albite à l'anorthite.

Il existe une autre façon d'introduire du calcium dans l'albite par le simple jeu d'une réaction d'échange intéressant seulement les ions interstitiels :



$$(2) \quad NaAlSi_3O_8 + p\,Ca^{++} \rightarrow Na_{1-2p}Ca_pAlSi_3O_8 + 2p\,Na^+.$$

On aboutit ainsi à un produit qu'on peut considérer comme une solution solide d'albite et du composé hypothétique $Ca_{1/2}AlSi_3O_8$ (ou $CaAl_2Si_6O_{16}$) plus riche en silice que l'anorthite.

Alors que les plagioclases forment l'une des plus importantes familles de minéraux, la série qu'on obtient par la réaction (2) n'a pas été reconnue, dans la nature, avec certitude, bien qu'on y ait parfois rapporté des plagioclases où l'analyse révélait une teneur anormalement élevée en silice.

Des cristaux appartenant à cette série peuvent être pourtant aisément préparés au laboratoire. Il suffit de placer dans un autoclave de l'albite au contact de solutions de $CaCl_2$, à des températures de l'ordre de 300 à 600°C. On obtient ainsi des cristaux homogènes, limpides, ayant conservé la forme initiale des cristaux d'albite, et où jusqu'à 30 % des atomes de sodium sont remplacés par du calcium selon la réaction (2). Ils donnent un diffractogramme de poudre identique, à quelques changements près dans les intensités relatives des raies, à celui de l'albite. Les propriétés optiques ne sont, elles aussi, que très peu modifiées : les indices ne varient pas de plus de quelques millièmes; l'angle 2 V s'accroît d'une dizaine de degrés. Le tableau I donne les conditions expérimentales exactes pour lesquelles cette réaction peut être observée.

TABLEAU I.

Température (°C).	Durée (h).	Dimensions des grains (μ).	Solution (g/l) de Ca.	Nombre d'atomes de Ca en solution / Nombre d'atomes de Na dans l'albite ou de K dans l'adulaire.	% K ou Na déplacé.	Phases formées.
Albite + solutions de $CaCl_2$.						
300...	120	< 70	16	7,8	13	Cristaux homogènes d'albite substitués par Ca
400...	144	< 70	16	7,8	31	Id.
500...	72	< 70	0,53	0,26	34	Id.
	96	< 70	16	7,8	100	Anorthite + cristobalite + un peu de quartz
	144	~200	16	7,8	54	Plagioclase + cristobalite
600...	96	< 70	0,53	0,175	28	Cristaux homogènes d'albite substitués par Ca
	96	< 70	16	7,8	98	Anorthite + quartz + traces de wollastonite
	96	< 70	1,6	0,78	92	Anorthite + cristobalite + un peu de quartz
	96	~200	16	7,8	100	Anorthite + quartz
Adulaire + solutions de $CaCl_2$.						
300...	120	< 70	16	8,3	15	Cristaux homogènes d'adulaire substitués par Ca
400...	288	< 70	16	8,3	49	Cristaux homogènes d'adulaire substitués par Ca avec transformation sur les bords en anorthite + cristobalite
500...	96	< 70	0,53	0,187	19	Cristaux homogènes d'adulaire substitués par Ca
	96	< 70	16	8,3	100	Anorthite + quartz
	96	~200	16	8,3	93	Anorthite + cristobalite + quartz
600...	96	< 70	0,53	0,187	22	Cristaux homogènes d'adulaire substitués par Ca
	72	< 70	1,6	0,83	77	Anorthite + cristobalite + adulaire résiduelle
	72	< 70	16	8,3	100	Anorthite + quartz

Dans tous les essais 15 cm³ de solution de $CaCl_2$ ont été utilisés. Volume libre de l'autoclave : 40 cm³.

Lorsqu'on augmente la concentration des solutions de $CaCl_2$, la température, ou la durée des essais, en vue d'élever le taux de substitution de sodium par du calcium, la réaction change de caractère. Les cristaux deviennent troubles et sur les diffractogrammes on voit

apparaître, à côté des raies d'un plagioclase, celles de la cristobalite ou du quartz, suivant la concentration de la solution en $CaCl_2$ et la température (tableau I). L'albite ne réagit plus selon (2), mais selon (1), et la transformation peut se poursuivre, en présence d'un excès d'ions Ca^{++}, jusqu'à conversion complète de l'albite en un mélange d'anorthite + SiO_2.

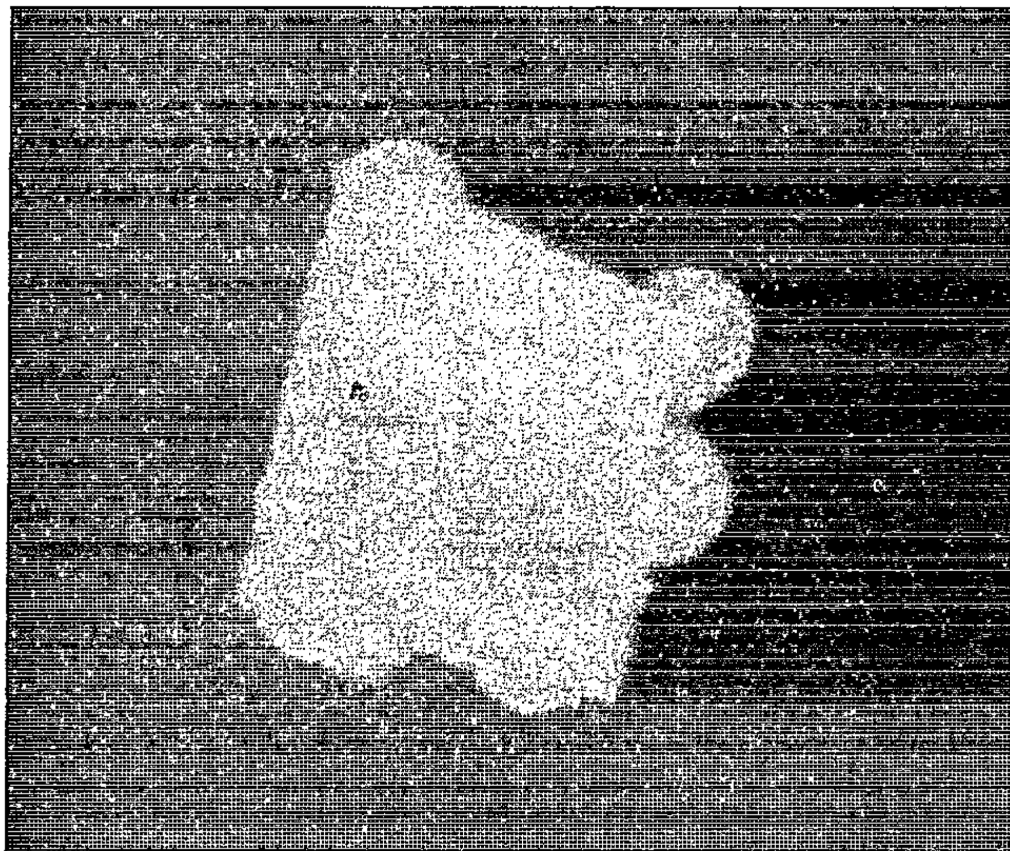


Fig. 1. — Cristal d'albite transformé en anorthite et montrant à sa surface des boules de cristobalite. (G × 200.)

La silice est libérée d'une façon particulièrement curieuse : elle forme à la surface des cristaux de petites boules creuses de cristobalite, d'une cinquantaine de microns de diamètre (*fig.* 1 et 2). Lorsque la cristobalite

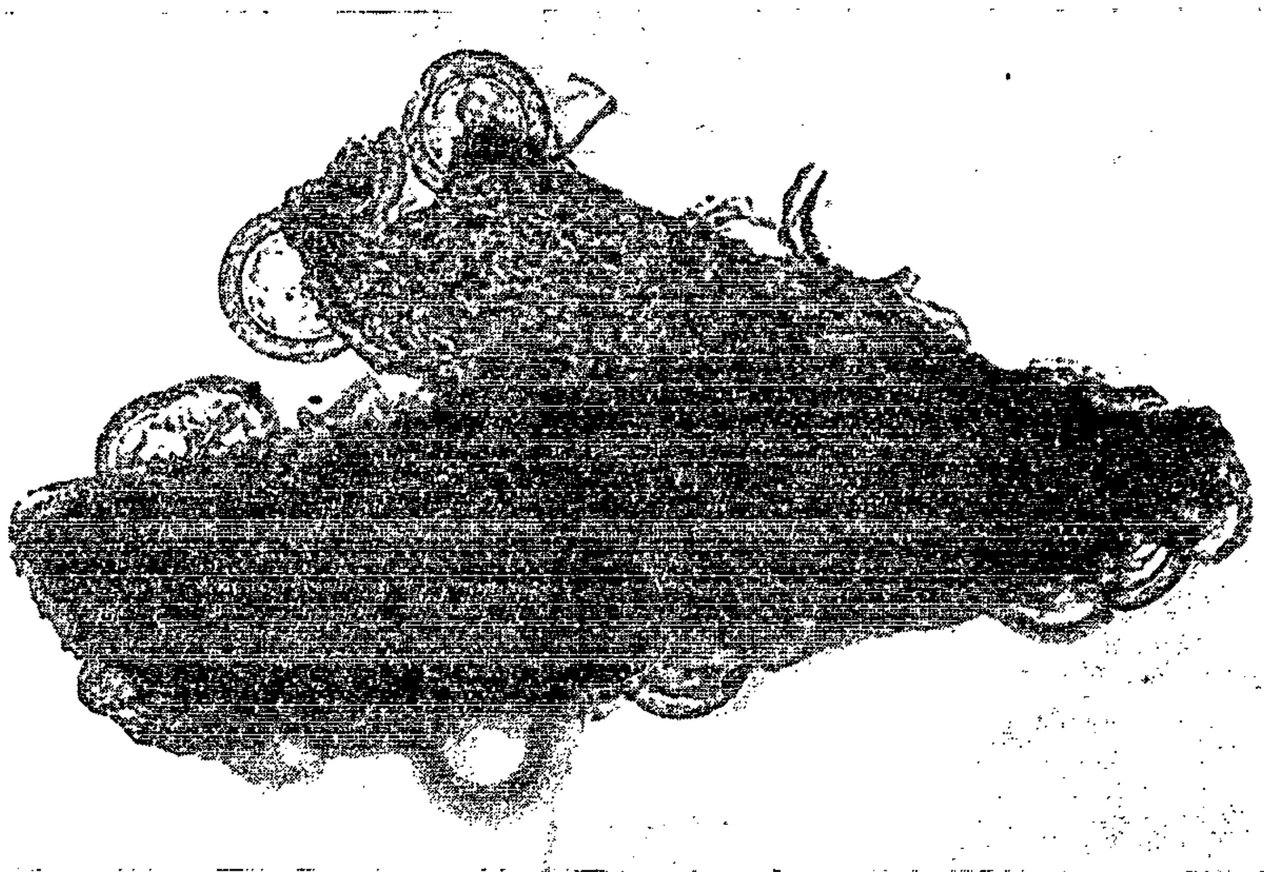


Fig. 2. — Cristaux d'albite transformés en anorthite et montrant à leur surface des boules de cristobalite. Lumière naturelle. On notera l'opacité des cristaux. (G × 200.)

fait place au quartz, ces boules sont remplacées par de petits cristaux de quartz, fichés à la surface de l'albite, présentant le faciès habituel du prisme et des rhomboèdres directs et inverses.

Cette réaction est également intéressante d'un point de vue cristallochimique. En effet, en dépit d'une perte massive de silice, les cristaux d'albite se transforment sans changer de formes extérieures et sans que l'unité cristalline soit rompue. C'est ce qu'on voit sur la figure 3 qui montre un diagramme de cristal tournant d'un échantillon d'albite complètement transformé en un monocristal d'anorthite. La rotation était faite autour de la rangée [100] du cristal initial d'albite, qui coïncide avec la rangée [100] de l'anorthite. On notera sur ce diffractogramme des raies de poudre qui sont celles de la cristobalite.

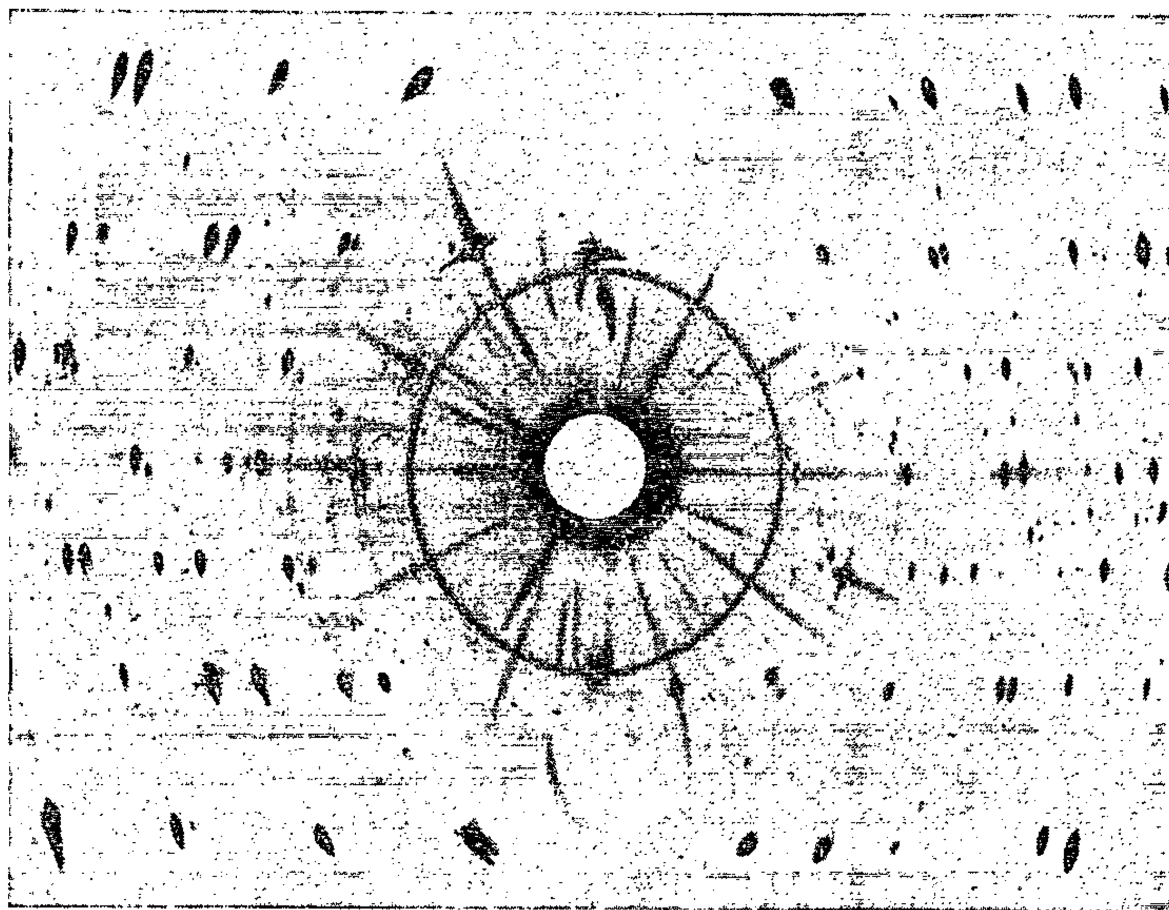
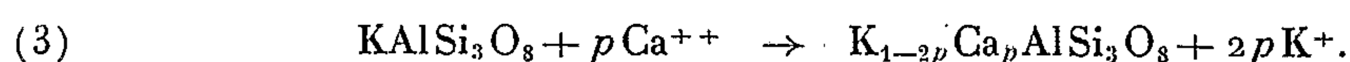


Fig. 3. — Diagramme de cristal tournant d'un cristal d'albite transformé en anorthite. Rotation autour de [100]. Rayonnement $K_{\alpha}Cu$. Au diagramme de cristal tournant se superpose le diagramme de poudre de la cristobalite.

Des réactions analogues s'observent lorsqu'on place un feldspath potassique, de l'adulaire par exemple, au contact de solutions hydrothermales de $CaCl_2$.

Dans un premier temps, on observe un simple remplacement des ions K^+ par Ca^{++} selon la réaction



(3) $$KAlSi_3O_8 + p\,Ca^{++} \rightarrow K_{1-2p}Ca_pAlSi_3O_8 + 2p\,K^+.$$

Lorsque la substitution dépasse environ 30 % il y a libération de SiO_2. Mais l'anorthite ne formant pas avec l'orthose de solution solide comme avec l'albite, on n'obtient plus toute la série continue des plagioclases mais uniquement l'anorthite et l'orthose suivant la réaction



(4) $$KAlSi_3O_8 + p\,Ca^{++} \rightarrow (1-2p)\,KAlSi_3O_8 + p\,CaAl_2Si_2O_8 + 4p\,SiO_2 + 2p\,K^+.$$

L'anorthite ne s'oriente pas cristallographiquement sur l'adulaire; lorsque la transformation est complète, un cristal unique d'adulaire donne un agrégat de cristaux d'anorthite et de cristobalite (ou de quartz).

Ces observations montrent l'existence, au moins à l'état métastable, de cristaux homogènes de plagioclases présentant, par rapport à la composition théorique, un large excès de silice. Elles incitent donc à penser que les descriptions qu'on a données de tels plagioclases dans la nature, ne sont peut-être pas toutes attribuables à des erreurs analytiques, ou à l'hétérogénéité des échantillons.

Elles éclairent, par ailleurs, le problème si controversé de l'origine des myrmékites. L'association intime du quartz avec les feldspaths, caractéristique des myrmékites, et qui est si difficile à expliquer si l'on fait appel à une source extérieure de silice, devient évidente si l'on admet que le quartz est produit par l'action de solutions calciques sur l'albite ou l'orthose selon les réactions (1) ou (4).

(*) Séance du 25 janvier 1965.

(Laboratoire de Minéralogie, 16, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)

MINÉRALOGIE. — *Synthèse d'une argile fibreuse à partir d'un gel alumino-silicique à basse température.* Note (*) de M. **Jacques Estéoule**, présentée par M. Jean Wyart.

Par réaction, au voisinage de 100°C, de gels alumino-siliciques avec des solutions très diluées d'acétate de magnésium, en présence de NaCl 2 N, on obtient un produit fibreux dont le faciès est celui de l'attapulgite. Des diagrammes de microdiffraction électronique confirment cette identification.

Au cours de leurs travaux, Roy et ses coll. ([1]) ont pu réaliser dans des conditions hydrothermales la synthèse de presque tous les minéraux phylliteux (micas ou argiles) mais ils n'ont jamais pu obtenir d'argiles fibreuses de la famille des palygorskites ([2]). C'est ce qui les a conduits à émettre l'hypothèse selon laquelle ces minéraux se formeraient à basse température. En étudiant les réactions en solution de la silice et du magnésium, Siffert et Wey ([3]) ont obtenu, par précipitation à la température ordinaire, un minéral fibreux voisin de la sépiolite mélangé à une phase amorphe.

L'étude des conditions d'organisation de gels alumino-siliciques en présence de solutions magnésiennes m'a permis de faire la synthèse d'une argile fibreuse voisine de l'attapulgite.

A. *Préparation.* — Le gel mis en expérience a été préparé en malaxant intimement au mortier, 9,6 g de silicate de sodium (métasilicate à 5 H_2O) avec 3,1 g d'acétate basique d'aluminium et avec 7,5 g de nitrate d'aluminium. Le produit prend une consistance crémeuse; il est lavé abondamment d'abord par décantation et centrifugation, ensuite par percolation durant 20 h.

Ce gel est amorphe aux rayons X et se présente au microscope électronique sous forme de petites particules à contours irréguliers. Sa composition chimique est :

Perte au feu	30
SiO_2	32,7
Al_2O_3	36
Na_2O	1,85
	100,55

1 g de ce gel a été placé dans un ballon en verre pyrex contenant 2 l d'une solution aqueuse d'acétate de magnésium (N/100) et de chlorure de sodium (2 N). La température de l'ensemble est maintenue entre 95 et 100°C par un dispositif approprié. Le pH a été laissé libre et s'est maintenu autour de 5,90. Au bout de 20 jours, le produit solide a été recueilli, lavé sur filtre et séché à l'étuve à 80°C : la fraction obtenue pesait 870 mg.

B. *Identification.* — Grâce à l'emploi conjugué de la microscopie et de la microdiffraction électroniques ([4]) un minéral fibreux a été décelé dans le produit solide recueilli. Dans ces cas, l'analyse chimique et les méthodes thermiques sont d'un faible secours car la phase organisée se trouve

disséminée dans la masse du gel peu évoluée. Le produit est pratiquement amorphe aux rayons X et, de plus, il n'est pas possible d'obtenir des échantillons convenablement orientés.

L'examen en microscopie électronique montre de nombreuses aiguilles souvent brisées, qui se trouvent soit isolées, soit enchevêtrées en amas désordonnés. Cet aspect est celui des attapulgites naturelles. Leur longueur varie d'une fraction de micron à 2 μ tandis que leur largeur est de l'ordre de la centaine d'angströms. Des clichés pris à plus haute résolution montrent que ce sont de petites lattes et non des tubes.

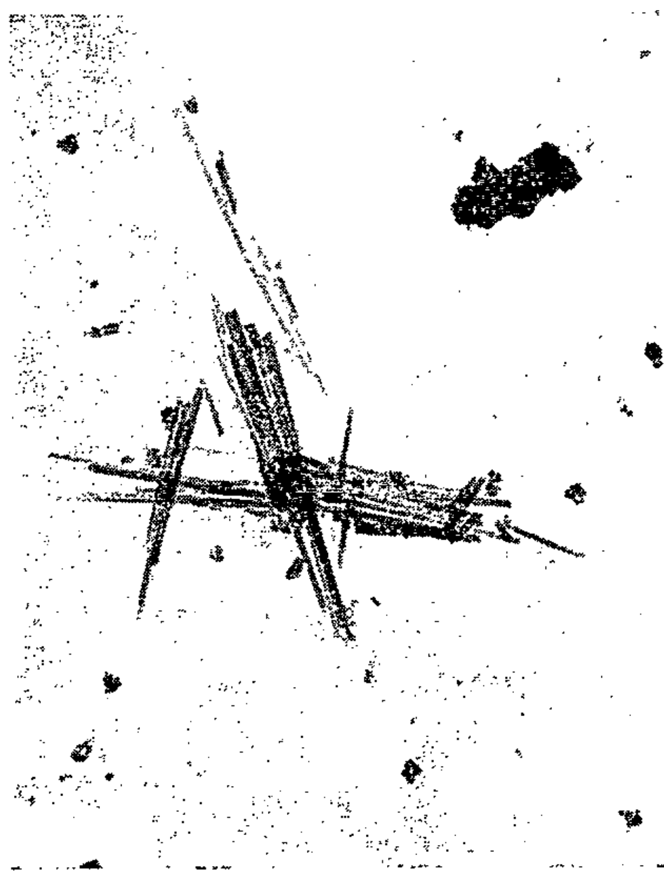


Fig. 1. — Amas d'aiguilles bien développées.
(G × 11500; tirage par contact.)

Les aiguilles isolées sont trop ténues pour avoir un pouvoir diffractant suffisant, mais dans des cas favorables elles sont groupées en faisceaux parallèles, ce qui permet de réaliser des diagrammes de microdiffraction électronique. Ceux-ci présentent les caractéristiques des diagrammes de fibres : les taches en forme de lunules se répartissent aux nœuds d'un réseau rectangulaire.

Par comparaison avec les quatre premières raies de l'or, le paramètre relatif à l'allongement a pu être mesuré et il est voisin de 5,3 Å.

De légères traînées relient les taches entre elles et matérialisent la direction de l'axe b^*. Les paramètres de la maille sont sensiblement : $b = 18{,}0$ Å, $c = 5{,}3$ Å.

Toutes ces caractéristiques se retrouvent sur les diagrammes des attapulgites naturelles ([3]) que j'ai examinées par les mêmes techniques.

La morphologie en lattes et non en tubes, la valeur du paramètre suivant l'allongement c et le rapport des axes b et c laissent penser que le minéral fibreux décelé est de l'attapulgite.

D'autre part, ce gel mis en présence de solutions moins concentrées en magnésium (N/500) ne montre plus que quelques rares baguettes isolées, beaucoup plus petites. Lorsque la concentration magnésienne est plus élevée (N/50), les baguettes changent d'aspect et se font plus rares tandis que commencent à apparaître des phyllites en lames, vraisemblablement des saponites. Pour une concentration encore plus élevée en magnésium (N/10), on retrouve un domaine déjà exploré (6) et la totalité du gel évolue pour donner une saponite bien cristallisée.



Fig. 2. — Morphologie en lattes.
(G × 60 000; tirage par contact.)

Toutefois, ces résultats ne prendront toute leur signification que lorsque, d'une part, il aura été possible d'obtenir un produit totalement cristallisé qui puisse être identifié avec sûreté par les méthodes classiques de la Minéralogie, et que d'autre part, son domaine de formation et de stabilité aura été délimité en fonction de la température et des concentrations.

(*) Séance du 25 janvier 1965.

(1) Roy et Roy, *Amer. Miner.*, 40, 1955, p. 147-148.

(2) Mumpton et Roy, *Clays and clays minerals* (*Fifth National Conference on clays and clays minerals*, 1956, p. 136).

(3) B. Siffert et R. Wey, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1460.

(4) Mme Oberlin nous a conseillé. Ce travail a été exécuté au Centre de Microscopie électronique de l'Université de Rennes avec la collaboration technique de Mlle Breheret.

(5) Palygorskite de Taodeni, échantillon que je dois à Mlle Caillère (S. Caillère, *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 1795); Attapulgite de Campbon (J. Estéoule-Choux, *Colloque sur le Paléogène*, Bordeaux, Mém. B. R. G. M., no 28, 1962, p. 503-514).

(6) S. Caillère, J. Estéoule et S. Hénin, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2380.

(*Institut de Géologie de la Faculté des Sciences, rue du Thabor, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

GÉOLOGIE. — *Stratigraphie et tectonique des formations prétigliennes du massif volcanique du Mont-Dore.* Note (*) de M. **Louis Glangeaud**, Mlle **Jacqueline Sauvage** et M. **Francis Manhes**, présentée par M. Jean Piveteau.

L'étude palynologique des cinérites et des tufs prélevés à différents niveaux de la « formation du Quereuilh » permet d'attribuer à celle-ci un âge prétiglien. Il est ainsi possible de dater les dernières déformations du substratum du Mont-Dore et de relier les éruptions de ce volcan à celles des régions voisines.

1. *Stratigraphie.* — L'âge des cinérites et tufs de la partie centrale du massif volcanique du Mont-Dore avait été déterminé surtout d'après des empreintes foliaires [(11), (12)]. Des études palynologiques ont été publiées récemment [(3), (10)] sur des gisements périphériques. Cette Note a pour but de présenter des analyses palynologiques du massif volcanique principal. Les résultats obtenus ont mis en évidence ce que nous nommerons la « formation du Quereuilh ». Elle affleure sur les deux rives de la Dordogne, à l'Est et à l'Ouest du Mont-Dore et le long du ruisseau de Guéry. C'est une série complexe qui comprend des cinérites, des dépôts lacustres et des tufs. Ces derniers contiennent notamment des éléments ponceux, des débris de basalte demi-deuil, de phonolites et d'andésite avec parfois des fragments de granite. Des niveaux de brèches éruptives plus ou moins grossières y sont intercalés, ainsi que des coulées.

La partie supérieure de cet ensemble de même âge est souvent érodée par des vallées. Celles-ci sont remblayées, soit par des alluvions, soit par des moraines, soit par des coulées postérieures représentant des épisodes différents emboîtés dans cet ensemble du Quereuilh. En effet, les dépôts et coulées qui vont succéder à la formation du Quereuilh indiquent un changement complet aux points de vue climatique, éruptif et sédimentaire. Quand la partie supérieure du Quereuilh est conservée, elle est cryoturbée, ou parfois recouverte par des dépôts lacustres varvés, visibles notamment sur la route de Guéry au Nord-Est du point 1356. Partout ailleurs l'érosion semble avoir supprimé les éléments supérieurs de cette série, avant l'arrivée des premières moraines et des premières coulées volcaniques d'âge quaternaire. Ces premières coulées supérieures ont été notées β_2 sur la feuille de Clermont-Ferrand (3e édition) par l'un de nous (4). Elles correspondent, en partie, aux anciens basaltes des Plateaux.

2. *Palynologie.* — Les pollens contenus dans cette série montrent, à la base, des formes spécifiques du Pliocène qui disparaissent à la fin du Tertiaire, tel que le complexe *Taxodium* et *Sciadopitys*. Les éléments franchement pliocènes sont rares (proportions 1 à 2 % dans les niveaux

inférieurs). Aussi, pour nous, cette série constitue un terme de passage plutôt que du Pliocène franc.

Keteeleria et *Eucommia* (formes existant au Mio-pliocène) sont aussi présents dans tous nos sédiments; mais *Eucommia* persiste encore au Tiglien dans le Nord-Ouest de l'Europe (Allemagne, Hollande) et *Keteeleria* atteint le Mindel-Riss en Allemagne. Il n'est donc pas étonnant de les trouver dans des sédiments du Massif Central postérieurs au Pliocène. Le Pollen de *Keteeleria* a été trouvé dans le Miocène du massif des Coirons par Firtion. *Keteeleria* atteint 10 % dans les échantillons qui contiennent encore *Taxodium* et *Sciadopitys*. Tandis qu'*Eucommia* se trouve seul dans des échantillons (3 et 4 %) qui ne contiennent pas d'éléments spécifiquement pliocènes. Dans les échantillons du ravin des Égravats, tous ces genres pliocènes sont réunis, mais en faible proportion.

Les formes ne dépassant pas le début du Quaternaire : *Tsuga*, *Carya*, *Pterocarya*, sont nombreuses au Tiglien, notamment en ce qui concerne les *Carya*. Ces dernières existent dans le Tiglien de Joursac, Cantal, d'après S. Durand et R. Rey (2). Les *Tsuga*, *Carya*, *Pterocarya* sont présents dans nos échantillons; ils sont moins rares que les formes pliocènes mais peu abondants (1 à 2 %). C'est insuffisant pour leur attribuer un âge Tiglien. D'ailleurs l'ensemble de notre flore est trop humide pour être franchement tiglienne [(13), (14)].

L'abondance de pollens de *Keteeleria* exclut à elle seule un âge postérieur au Tiglien. Le refroidissement, marqué dans la flore, se manifeste seulement dans les sédiments à la partie supérieure (cryoturbation). Il ne suffit pas pour annoncer une glaciation günziénne. Ceci est peut-être un argument pour un âge à cheval sur le Plio-quaternaire. F. Bourdier met le Tiglien dans l'interglaciaire Donau I-II; mais d'autres auteurs discutent cette attribution.

L'ensemble de nos résultats implique donc un *âge prétiglien* plutôt qu'un âge pliocène ou un âge tiglien. L'*amorce* du refroidissement prétiglien se manifeste, vers la partie supérieure de la série, par l'augmentation des graminées, des *Corylus*, *Betula*, *Alnus* et des Conifères. Pour ces derniers, la prépondérance de l'Abiès sur le Pin peut s'expliquer par l'altitude des lieux.

Le passage de ces formations aux niveaux nettement influencés par les glaciations est visible au tournant de la route de Guéry situé au-dessus de la cascade de Quereuilh. Deux niveaux de lignites, distants de 1 m, y montrent une différence nette. Le niveau inférieur contient encore *Eucommia* (4 %) et *Keteelaria* (8 %) et seulement 12 % d'*Alnus*, tandis que le niveau supérieur présente 18 % d'*Alnus*, 11 % de *Betula*, une plus forte proportion de graminées (13 %) et aucun type spécifique du Plio-quaternaire.

Par une série de transitions, nous sommes arrivés ainsi au Quaternaire typique (Villafranchien) couronnant cette série. Au contraire, nous ne

connaissons pas la base de la formation du Quereuilh. Entre celle-ci et les couches ponto-pliocènes de la Bourboule, le Reuverien paraît absent ou tout au moins mal défini paléontologiquement. La chronologie obtenue dans le Mont-Dore offre de grandes ressemblances avec celle admise pour le Cantal à la suite des travaux récents de Suzanne Durand et Roger Rey ([2]).

3. *Volcano-tectonique et orogenèse plio-quaternaire.* — La série du Quereuilh, que nous venons de définir au point de vue palynologique, est affectée par des failles et des déformations visibles dans le ruisseau de Guéry. Elle remplit une fosse qui s'est affaissée à la fin du Pliocène, à l'intérieur de la grande « fosse volcano-tectonique de la Bourboule et du Mont-Dore ». Cette dernière figurée en 1943 ([5]), délimitée en 1958, a été confirmée par les études gravimétriques récentes ([1]). Elle est synchronique d'une phase plio-villafranchienne dont l'importance serait mondiale et qui s'est manifestée, dans le Massif Central français, par une surélévation d'ensemble de l'antéclise Chaîne des Puys - Mont-Dore - Cantal ([8]). Cette déformation a entraîné un creusement important des vallées sur le pourtour de cet antéclise, notamment au Nord-Ouest des Mont-Dore, dans la région de l'Artense et de Bort-les-Orgues ([6]). A l'Est, sur le versant de la Limagne ce creusement est daté puisque les alluvions Saint-Prestien à *Rhinoceros etruscus*, découvert par l'un de nous ([4]) sont postérieurs au creusement qui est donc villafranchien. Cette « néotectonique » villafranchienne a été reconnue en de nombreux points du globe [([7]), ([8])]. Son rôle peut être important puisque, dans la plaine du Pô, une partie des sondages pétroliers de l'A. G. I. P. ont montré l'existence d'affaissements et de remblaiements sur plus de 3 000 m dans l'intervalle de temps qui sépare le Pliocène marin typique (Astien) du Calabrien marin.

Cette phase plio-villafranchienne est caractérisée dans le Mont-Dore par les éruptions sialo-simiques du Sancy, de la série du Quereuilh qui sont liées aux déformations. Il devient alors possible d'établir plusieurs corrélations intéressantes avec les régions voisines. Conformément à l'opinion de Ph. Glangeaud ([9]), les dômes péléens du massif adventif sont évidemment quaternaires puisqu'ils ont traversé les séries prétigliennes du Mont-Dore. Ils peuvent alors être subcontemporain des dômes de la chaîne des Puys. Plus au Sud, dans la Limagne, les coulées boueuses (Lahars) qui sont dues au déversement des lacs villafranchiens du Mont-Dore, ont formé les dépôts supérieurs de Perrier.

Pour donner une idée de la durée de ces phénomènes et de leur succession, on peut essayer d'exprimer en temps absolu les âges des trois grandes phases ayant affecté l'antéclise Cantal - Mont-Dore - Chaîne des Puys. La première phase simo-sialique du Cantal et du Mont-Dore daterait d'environ 8 à 10 millions d'années. La phase prétiglienne et villafranchienne du Sancy, du Quereuilh, de l'Aiguillier et du massif adventif se serait déroulée entre 2 millions et 800 000 ans environ.

– – –

Les dômes de la chaîne des Puys pourraient avoir surgis à la fin de cette phase villafranchienne. Les éruptions sialo-simiques du Mont-Dore et de leurs annexes sont ainsi nettement séparés par la nature de leurs laves et par leur âge des ultimes manifestations volcaniques auvergnates. Les derniers volcans et leurs coulées qui sont post-glaciaires, ont de 7 000 à 8 000 ans seulement.

(*) Séance du 1er février 1965.

(1) S. CORON, L. GLANGEAUD, R. LETOLLE, PH. OLIVE et J. L. CHEMINÉE, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4769.
(2) S. DURAND et R. REY, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1978.
(3) H. ELHAI, P. GRANGEON et A. RUDEL, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4700.
(4) L. GLANGEAUD, *Notice de la carte géologique de Clermont-Ferrand au* 80 000e (3e éd.) (*Serv. Carte géol. Fr.*, 1940).
(5) L. GLANGEAUD, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (5), 13, 1943, p. 419.
(6) L. GLANGEAUD, *Comptes rendus*, 221, 1945, p. 473.
(7) L. GLANGEAUD, *Geol. Rundschau*, 43, no 1, 1955, p. 181-196.
(8) L. GLANGEAUD, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (6), 6, 1956, *fig.* 1, p. 870.
(9) PH. GLANGEAUD, *Comptes rendus*, 167, 1918, p. 1076; 168, 1919, p. 618 et 1157.
(10) P. GRANGEON et A. RUDEL, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2594.
(11) A. LAUBY, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, no 125, 1910.
(12) P. MARTY et L. GLANGEAUD, *Mém. Soc. géol. Fr.*, nouv. série, 13, no 28, 1936.
(13) G. VON DER BRELIE, *Fortschr. geol. Rheinld. Westf. Krefeld*, 4, 1959, p. 27-54.
(14) W. ZAGWIJN, *Fortschr. geol. Rheinld. Westf. Krefeld*, 4, 1959, p. 5-26.

(Centres de Recherches géodynamiques de la Faculté des Sciences 1, rue Victor Cousin, Paris 6e, et *Laboratoire du Quaternaire, C. R. N. S., Bellevue S.-et-O.).*

PÉTROGRAPHIE. — *Sur la découverte de porphyre akéritique dans les Vosges méridionales.* Note (*) de M. **Claude Fourquin**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Description de filons de porphyres subplagioclasiques assimilables aux porphyres akéritiques de Norvège. Interprétation pétrogénétique des deux temps de cristallisation des feldspaths.

Le levé de la feuille géologique au 1/50 000 de Giromagny (Territoire de Belfort) a montré l'existence d'une roche filonnienne assez singulière, à faciès « porphyre ». Trois filons en ont été repérés : deux à Malvaux (chemin de la Goutte des Forges et Sud du lieu-dit Gold Grub) et un au Nord de la Goutte Louis à une centaine de mètres au-dessus de la route nationale du Ballon d'Alsace.

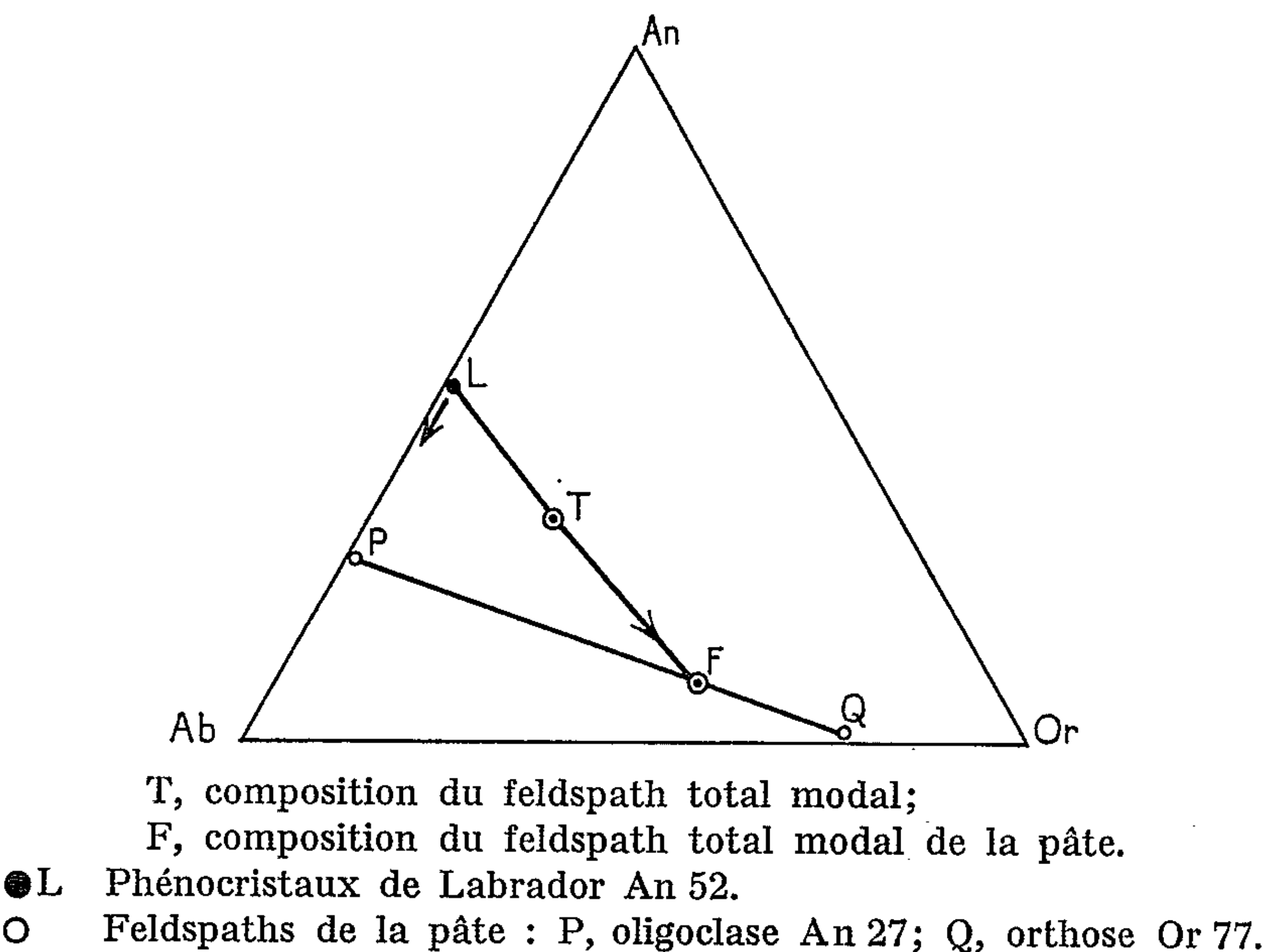
En ce qui concerne ce dernier filon, il s'agit probablement du « porphyre » déjà signalé par Delesse ([1]); d'une puissance de 20 m environ, il est sub-vertical, orienté Nord-Ouest - Sud-Est et recoupe les formations paléovolcaniques du Culm métamorphisées par le granite du Ballon d'Alsace sans être affecté par ce métamorphisme. Ce dernier fait est en accord avec l'hypothèse d'un âge post-granitique de ces filons.

Macroscopiquement, les phénocristaux blancs verdâtres de plagioclase tranchent sur un fond vert sombre tendant vers le rouge par altération des feldspaths alcalins. Dans les gisements de Malvaux, ils ne dépassent pas 5 mm de longueur; à la Goutte Louis, ils atteignent 2 cm de longueur sur 1 cm de largeur avec décroissance (jusqu'à 5 mm) du centre vers les épontes du filon. De forme rectangulaire le plus souvent, ils sont parfois losangiques (faces 110). Quelques phénocristaux noirs de pyroxène sont également visibles.

Au microscope, les phénocristaux de plagioclase, altérés en séricite disposée selon les plans de clivage, maclés selon les lois de Carlsbad-Albite ou de l'Albite, sont des labradors haute température An 52 [Np/(010)=35°; $2V = +80°$]. Le pyroxène, en phénocristaux ou en cristaux plus petits disséminés dans la pâte, est un clinopyroxène vert très pâle ($Ng/c = 44°$; $2V = +50°$) parfois maclé selon (100) et présentant souvent des inclusions de rutile en « structure sagénitique ». Dans les faciès altérés, il se transforme plus ou moins complètement en un mélange de chlorite, d'épidote et de calcite. Il faut enfin signaler la présence de rares biotites épigénisées en chlorite et de phénocristaux qui pourraient être de l'olivine complètement remplacée par un mélange de chlorite et de calcite, des altérations analogues de ce minéral ayant été constatées dans des roches de la région de Giromagny.

La pâte est pour l'essentiel un assemblage trachy-doléritique de feldspath alcalin et de plagioclase d'ordinaire très altéré, avec accessoirement de

petits pyroxènes automorphes, une surcharge de chlorite et de calcite, de l'apatite en petites baguettes ou en cristaux de 2 mm au plus et quelques minéraux opaques. Le plagioclase, automorphe, d'une taille maximale de 0,5 mm, souvent maclé selon les lois de l'Albite et de Carlsbad-Albite est un oligoclase haute température An 27 [Np/(010) = 17°; 2 V = — 88°].



T, composition du feldspath total modal;
F, composition du feldspath total modal de la pâte.
●L Phénocristaux de Labrador An 52.
○ Feldspaths de la pâte : P, oligoclase An 27; Q, orthose Or 77.

Le feldspath alcalin, uniquement dans la pâte, est une orthose [Ng/*b*; plan des axes optiques ⊥ (010); 2 V = — 66°; Np/*a* = 10°] dont la composition serait Or 77-Ab 23 (calcul d'après la composition chimique globale

Analyse modale observée.

Phénocristaux plagioclases An 52	43,7
Phénocristaux pyroxènes	1,7
Petits plagioclases An 27	10,8
Petites orthoses	24,8
Chlorite	6,6
Petits pyroxènes	5,4
Minéraux opaques	3,5
Grosses apatites	0,1
Petites apatites	1,0
Épidote	0,3
Calcite	2,1
TOTAL	100,0

Paramètres modaux (²).

Indice porphyrique	45,4
» de saturation	0
» feldspathique	31,3
» de coloration	20,7

Composition chimique.
(Analyse B. R. G M., février 1964).

SiO_2		50,80
Al_2O_3		19,30
Fe_2O_3		2,00
FeO		4,25
MnO		0,15
MgO		4,10
CaO		6,10
Na_2O		3,80
K_2O		3,80
P_2O_5		0,95
TiO_2		1,25
Perte au feu		3,80
CO_2	0,70	
H_2O^+	2,65	
H_2O^-	0,32	
TOTAL		100,30

de la roche et l'analyse modale). Elle se présente en plages xénomorphes en général non maclées, quelquefois maclées Carlsbad A, qui incluent poecilitiquement les poutrelles de plagioclase avec parfois une orientation commune des feldspaths alcalins et des plagioclases selon (010).

Il s'agit donc d'un *microsyenogabbro* à structure porphyrique rappelant les variétés les plus basiques des porphyres akéritiques de Norvège [(3), (4)].

Comme pour les porphyres akéritiques scandinaves et suivant le schéma proposé par Oftedahl (5), le mode de cristallisation a été mis en évidence sur un diagramme ternaire Ab. Or. An. (*fig.* 1) : dans le liquide de composition T cristallisent, seuls d'abord, les phénocristaux de labrador An 52 (point L) la composition du liquide restant évoluant conjointement vers le point F. C'est après ce premier stade de cristallisation que s'effectue l'intrusion du magma : cristallisent alors simultanément les deux feldspaths de la pâte — oligoclase An 27 et orthose Or 77 (points P et Q du diagramme) —.

Par tous ces caractères, tant minéralogiques que chimiques, ce porphyre akéritique diffère nettement des autres roches filoniennes de la région. On n'en connaît pas d'autres exemples, non seulement dans les Vosges, mais dans l'ensemble du territoire français.

(*) Séance du 25 janvier 1965.

(1) A. Delesse, *Annales des Mines*, 4e série, 13, 1848, p. 694.

(2) J. Jung et R. Brousse, *Classification modale des roches éruptives*, Masson, Paris, 1959.

(3) W. C. Brogger, *Skrifter utgitt av det Norske Videnskaps-Akademi i Oslo I Mat.-Naturv. Klasse*, 1933, no 1.

(4) C. Oftedahl, *On Akerites Felsites and Rhombenporphyries* (*loc. cit.*, 1946, no 1).

(5) C. Oftedahl, *loc. cit.*, p. 46, *fig.* 29.

(*Laboratoire de Pétrographie, Faculté des Sciences,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e
et *Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de Reims*).

STRATIGRAPHIE. — *Nouvelles données sur le Carbonifère de la Sierra de la Demanda (Burgos, Espagne).* Note (*) de M. **Michel Colchen**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Le Carbonifère de la Sierra de la Demanda est séparé géographiquement en deux ensembles : l'un situé au Nord-Ouest du massif, de Fresneda à Alarcia, l'autre à l'Ouest et comprenant les formations de Pineda-Villasur, du pico de la Cerca et du Torruco, et de San Adrian de Juarros à l'extrême Ouest. Les formations du Nord-Ouest m'ont déjà livré des flores et des faunes qui permettent de les rapporter au Westphalien moyen-supérieur (B-C) (1). Dans une Note récente, A. Wienands (2), confirmant mes conclusions, attribue à l'ensemble de ces formations un âge analogue. Or, les renseignements apportés par des flores récoltées dans de nouveaux gisements, notamment dans l'ensemble occidental, révèlent l'existence de deux associations floristiques d'âge différent et géographiquement distinctes.

1. Données paléontologiques. — 1° *Flores.* — M. R. H. Wagner m'a guidé dans la détermination des différents échantillons récoltés.

a. Ensemble septentrional. — Dans les niveaux précédemment décrits de Fresnada et d'Alarcia (1) ont été reconnus : *Pecopteris lobulata*, *Pecopteris* sp., *Alethopteris lonchitica* Zeiller, *Alethopteris lonchitica* cf. *urofolia* Brongniart, *Alethopteris davreuxi* Brongniart, *Alethopteris* sp., *Linopteris obliqua* Bunbury, *Linopteris münsteri* Eichwald, *Sphenopteris* cf. *ovalis*, *Sphenophyllum cuneifolium* Steinberg, *Mariopteris sauveuri* Stur.

b. Ensemble occidental. — *Formations de Pineda-Villasur :* Les séries gréseuses et les niveaux houillers productifs interstratifiés dans les conglomérats de base ont livré : *Pecopteris plumosa* Artis, *Pecopteris sphenopteroides* Kingston, *Pecopteris unita* Brongniart, *Pecopteris saræfolia* P. Bertrand, *Pecopteris lamurensis* Heer, *Linopteris obliqua* Bunbury, *Alethopteris ambigua* Lesquereux, *Alethopteris friedeli* P. Bertrand, *Neuropteris scheuchzeri* Hoffman, *Neuropteris ovata* Hoffman, *Sphenopteris* sp., *Mariopteris* sp.

Formations de San Adrian de Juarros : Dans des niveaux analogues aux formations précédentes ont été trouvés : *Pecopteris treverani* (Goeppert) Corsin, *Pecopteris acuta* Brongniart, *Alethopteris dawsoni* cf. *lonchitica*, *Alethopteris ambigua* Lesquereux, *Linopteris obliqua* Bunbury, *Sphenopteris* sp.

2° *Faunes.* — Il s'agit d'une faune marine de Brachiopodes, Crinoïdes Lamellibranches, Nautiloïdes, Fusulines, *Taonurus*, algues et spongiaires.

a. Ensemble septentrional. — Les niveaux lenticulaires de calcaire dolomitique et de dolomie gréseuse de Valmala ont livré des Foraminifères en assez grand nombre, malheureusement la dolomitisation a, le plus souvent, masqué les structures. M. M. Lys, qui a bien voulu regarder les exemplaires les mieux conservés, y a reconnu : *Fusulina cylindrica* var. *hispanica* Gubler et *Hemigordius* sp., formes connues dans le Moscovien supérieur des Asturies [(3), (5)].

Les traces « en coup de balais » observées dans les niveaux marins gréseux de Fresneda sont à rapporter au genre *Taonurus*, connu également dans le Westphalien marin du Nord de la France.

La macrofaune est variée et assez abondante : Les Brachiopodes sont analogues à ceux précédemment décrits (1); signalons seulement l'abondance à Valmala des *Orthitidæ*. Quelques fragments de Nautiloïdes dont un exemplaire entier est à rapporter au genre *Metacoceras* cf. *costatum* Hind, connu dans le Westphalien C de Belgique (4) et le Moscovien supérieur des Asturies (5). Parmi les Lamellibranches récoltés à Valmala, les mieux conservés rappellent les genres *Aviculopecten* sp. et *Limatulina* sp., fréquents dans les niveaux marins analogues. Il faut signaler enfin la grande abondance des articles de Crinoïdes.

b. Ensemble occidental. — A Pineda et à l'Est de Villasur, j'ai trouvé dans des niveaux gréseux en petits bancs des Brachiopodes et Crinoïdes semblables aux formes trouvées au Nord-Ouest du massif, le gisement de Villasur étant plus riche que celui de Pineda.

2. DONNÉES LITHOLOGIQUES. — *a. Ensemble septentrional.* — Les différents niveaux observés présentent des variations de faciès et de puissance d'Est en Ouest. La tectonique tertiaire ayant profondément affecté ce secteur (6), la série n'apparaît complète qu'aux extrémités Est (Fresneda) et Ouest (Valmala-Alarcia). Ainsi, il convient de noter :

— le diamètre des galets des conglomérats de base discordants sur le Cambrien est plus grand à Fresneda (1 m maximum) qu'à Valmala (0,30 m), ce qui traduit un classement horizontal de l'Est-Sud-Est vers l'Ouest-Nord-Ouest. Ce fait, et l'importance des niveaux conglomératiques, suggèrent la proximité de terres émergées et la destruction de reliefs nouvellement formés;

— les niveaux houillers d'Alarcia reposent fréquemment sur des sols de végétation à *Stigmaria*, et montrent au toit des passées de schistes bitumineux à Lamellibranches;

— les horizons sus-jacents sont plus gréseux et moins épais à Fresneda, alors qu'inversement le niveau carbonaté terminal, puissant ici de plusieurs mètres, est à Valmala réduit et lenticulaire.

L'ensemble de ces faits témoigne d'une sédimentation de caractère littoral dans une aire où la subsidence était inégale.

b. Ensemble occidental. — Les niveaux conglomératiques également discordants sur le Cambrien montrent, comme A. Wienands l'a souligné (2), un classement horizontal du Sud-Est vers le Nord-Ouest. Les caractères sédimentologiques de ces niveaux et des grès grossiers interstratifiés traduisent une sédimentation tourmentée : strates lenticulaires, stratifications obliques et entrecroisées, nombreuses traces de ravinement, caractérisant une aire de sédimentation du type « channel phase », proches de terres émergées (7).

De nombreux sols de végétation à *Stigmaria* s'observent au mur des veines de houille, le toit étant généralement gréseux ou conglomératique.

Les horizons marins à Brachiopodes, absents à San Adrian de Juarros, apparaissent au Nord de Pineda et augmentent en puissance vers le Nord-Ouest. D'une façon générale, la puissance totale de ces formations croît progressivement du Sud-Est vers le Nord-Ouest.

3. Remarques. — Les flores récoltées dans les deux ensembles montrent qu'il s'agit de deux associations floristiques différentes. Celle du Nord-Ouest, caractérisée par l'abondance de *Linopteris obliqua*, la présence de *Pecopteris lobulata*, d'*Alethopteris davreuxi*, *Alethopteris lonchitica*, *Linopteris münsteri*, et *Mariopteris sauveuri*, est d'âge Westphalien B-C, avec prédominance pour le Westphalien C. Ces plantes sont en effet connues dans les niveaux analogues du bassin houiller des Asturies (8).

Celle de l'Ouest, avec *Neuropteris ovata* et *N. scheuchzeri*, les nombreux Pecopteridés, dont : *P. saræfolia*, *P. lamurensis*, *P. trevirani*, *P. plumosa*, ainsi qu'*Alethopteris ambigua*, est plus jeune : Westphalien D et vraisemblablement Westphalien D supérieur [(8), (9), (10)]. Il faut noter la présence commune dans les deux ensembles de *Linopteris obliqua*, connu et abondant dans le Westphalien C-D de la partie centrale des Asturies (11).

La présence à Valmala de *Fusulina cylindrica* var. *hispanica* et d'*Hemigordius*, connus dans le Muscovien supérieur des Asturies (3), s'accorde bien avec les renseignements donnés par la flore.

Les caractères lithologiques et sédimentologiques traduisent une sédimentation de type très littoral, cependant les séries sont plus épaisses et les influences marines plus nettement marquées au Nord-Ouest qu'à l'Ouest. Or, d'après ce qu'on vient de voir, la lagune houillère s'est installée plus tôt dans la région septentrionale que dans la région occidentale.

4. Conclusions. — Les nouvelles données paléontologiques et lithologiques : flores du Westphalien B-C au Nord-Ouest et du Westphalien D à l'Ouest, faciès plus franchement marins au Nord-Ouest avec faunes abondantes de Brachiopodes et de Fusulines, caractères littoraux des niveaux de base de l'un et l'autre ensemble, conduisent toutes à la même conclusion, à savoir *le déplacement, au cours du Westphalien moyen et*

supérieur, de l'aire de sédimentation des formations carbonifères de la Sierra de la Demanda du Nord-Nord-Est vers le Sud-Sud-Ouest.

(*) Séance du 1er février 1965.

(1) M. COLCHEN, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2743 et 258, 1964, p. 2863.

(2) A. WIENANDS, *N. Jb. Geol. Pal.*, 6, 1964, p. 353.

(3) M. LYS et B. SERRE, *Rev. Inst. franç. Petrol.*, 13, n° 6, 1958, p. 879.

(4) F. DEMANET, *Mém. Musée royal Hist. nat. Belgique*, 101, 1943.

(5) G. DELÉPINE, *Mém. Acad. Sc.*, 66, 1943.

(6) M. COLCHEN, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, fasc. 6, 1963, p. 196 et *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e sér., t. V, fasc. 7, 1963 (en cours d'impression).

(7) A. BOUROZ, *C. R. 4e Congrès Carbonifère* (Heerlen, 1958), 1, 1960, p. 65.

(8) R. H. WAGNER, *C. R. 4e Congrès Carbonifère* (Heerlen, 1958), 3, 1962, p. 753.

(9) P. CORSIN, *Gîtes Min. France, Sarre-Lorraine*, 1, 4e fasc., 1951.

(10) P. PRUVOST et P. CORSIN, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 1284.

(11) W. J. JONGMANS, *Estudios Geologicos*, 8, 1952, p. 7.

(Laboratoire de Géologie, Faculté des Sciences,
1, rue Victor Cousin, Paris, 5e.)

TECTONIQUE. — *Relations entre la nappe des Corbières orientales et son substratum dans la région de Durban-Corbières (Aude).* Note (*) de M. **Jean-Marie Vila**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La région située au Nord et à l'Est de Durban a fait l'objet d'un levé détaillé. Sous la nappe des Corbières orientales dont la base est maintenant repérée avec précision, l'on définit des unités allochtones inférieures : éléments renversés à matériel mésozoïque (Trias à Malm), copeaux paléozoïques. L'ensemble repose sur le Secondaire autochtone, couverture du massif de Mouthoumet.

Au Sud de Durban, on perd la trace de la base de la nappe des Corbières orientales, définie par L. Barrabe [1] : ce dernier observa dans cette zone un certain nombre d'anomalies tectoniques sans pouvoir les interpréter correctement du fait de confusions stratigraphiques [2]. Récemment il a été montré [3] que le passage de cette nappe a rebroussé le Secondaire et le Tertiaire au Nord-Ouest de Durban. La cartographie à l'Est de cette localité et au Nord de Villesèque-des-Corbières m'a conduit à l'interprétation suivante :

A. *L'autochtone* est représenté au Nord par les couches rognaciennes du mont Saint-Victor qui appartient à la partie méridionale du bassin de Carcassonne. Il est représenté également, plus au Sud par le Paléozoïque de Durban comprenant Ordovicien, Gothlandien et Stéphanien moyen [4]. Sur ces terrains, la couverture de Muschelkalk transgressif dessine un anticlinal Est-Ouest (coupes 3 et 4) que je nommerai anticlinal de Durban.

Dans ce secteur, le Keuper marno-gypsifère faisant suite au Muschelkalk est décollé par rapport à ce dernier. Ainsi a été facilitée la mise en place des unités ci-après.

B. *Unités parautochtones.* — Ce sont, de l'Ouest à l'Est :

a. Le Keuper surmontant le Muschelkalk autochtone, au Nord de Durban, englobe un chapelet de paquets de Sinémurien à Pentacrines, et même un lambeau de Dévonien. Ce Keuper supporte l'écaille de la Serre Nègre dont la série renversée comporte au Sud des calcaires vermiculés du Muschelkalk, puis du Keuper, et enfin au Nord du Lias inférieur (coupe 4).

b. Plus à l'Est, au Quintoul, sur le flanc Nord de l'anticlinal de Durban, le dispositif est plus complexe encore. Une écaille de Gothlandien, surmontée par son Muschelkalk transgressif, repose sur l'autochtone (Muschelkalk des Balats, de la Serre Rouge, et Keuper décollé).

Sur cette écaille, le Keuper englobe des lames de calcaire dolomitique attribuables au Muschelkalk et des calcaires vermiculés datés de cet étage par *Avicula crispata* Goldf. au Quintoul, par *Lima striata* Goldf. et *Cænothyris vulgaris* (Schlot,) à Roque Longue (ce dernier fossile est déjà signalé par L. Barrabé). Sur cet ensemble repose la série renversée du Quin-

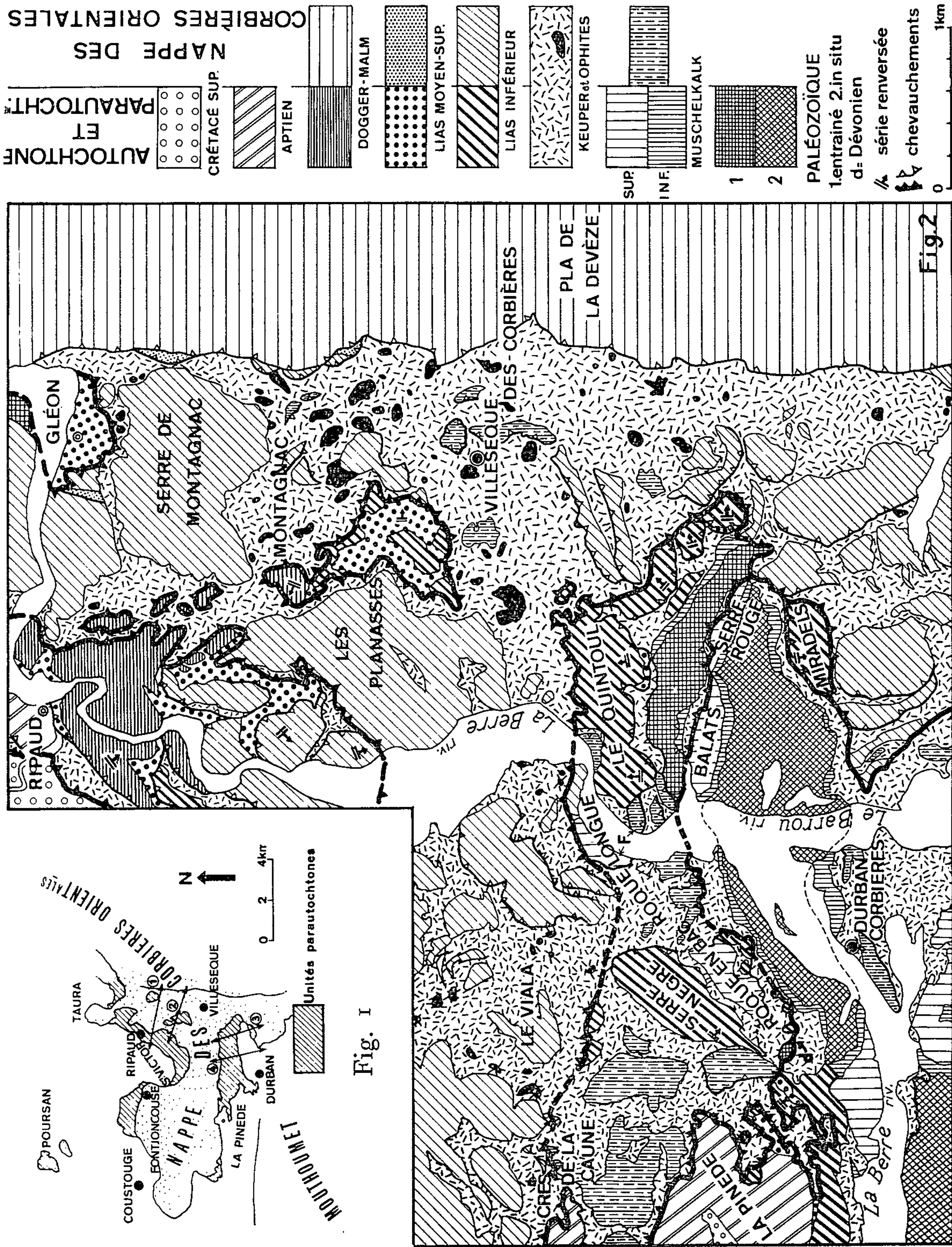
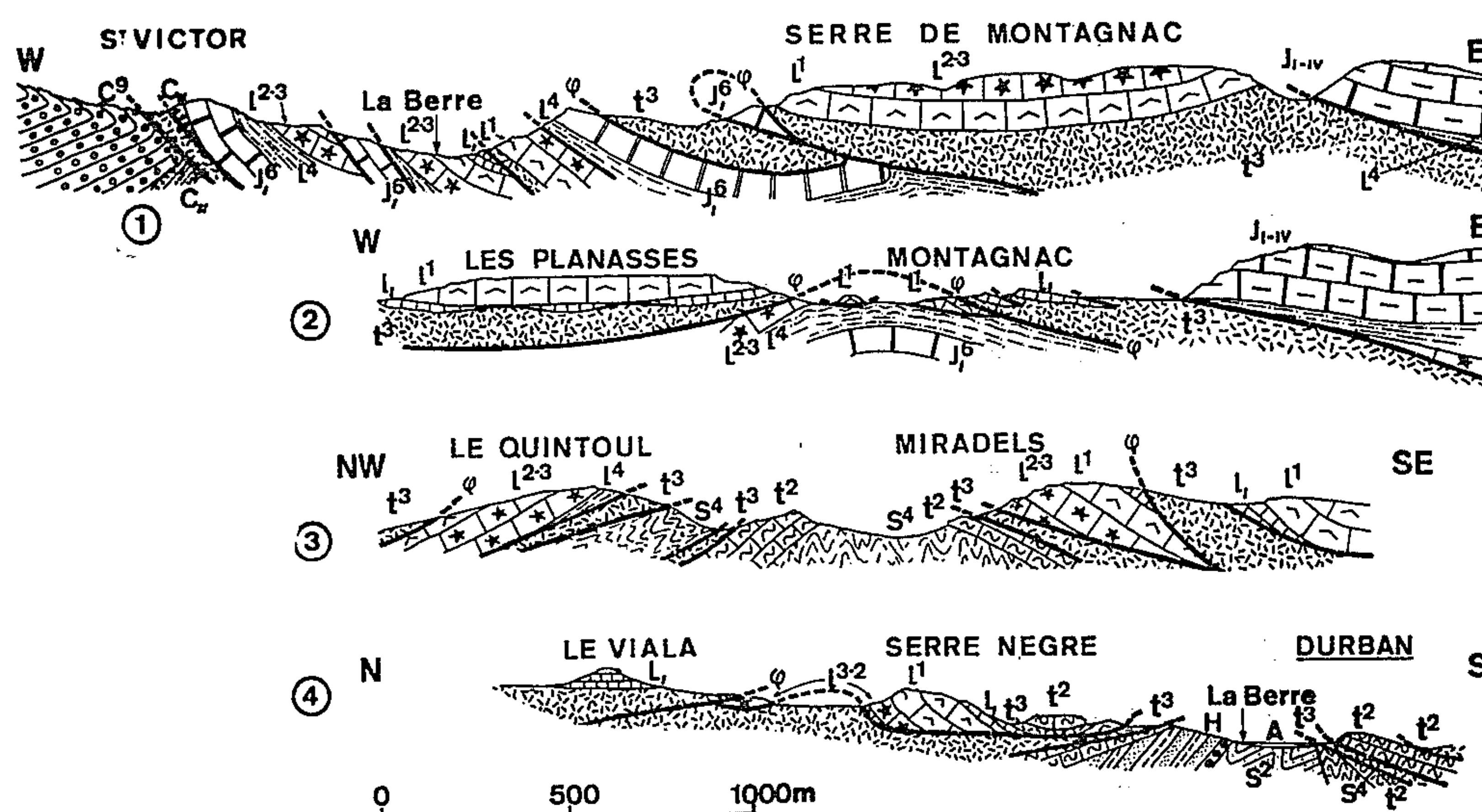

AUTOCHTONE
ET
PARAUTOCHT.
CRÉTACÉ SUP.
APTIEN
NAPPE DES
CORBIÈRES ORIENTALES
DOGGER-MALM
LIAS MOYEN-SUP.
LIAS INFÉRIEUR
KEUPER et OPHITES
SUP.
INF.
MUSCHELKALK
PALÉOZOÏQUE
1.entrainé 2.in situ
d: Dévonien
série renversée
chevauchements
0
1km
GLÉON
SERRE DE MONTAGNAC
MONTAGNAC
VILLESEQUE
DES CORBIÈRES
PLA DE LA DEVÈZE
LES PLANASSES
RIPAUD
La Berre riv.
LE QUINTOUL
SERRE ROUGE
MIRADELS
BALATS
Le Barrou riv.
LONGUE
DURBAN CORBIÈRES
LE VIALA
SERRE NÈGRE
CRES DE LA CAUNE
LA PINEDE
La Berre riv.
Fig. 2
POURSAN
COUSTOUGE
FONTJONCOUSE
LA PINEDE
DURBAN
RIPAUD
TAURA
VILLESEQUE
NAPPE DES CORBIÈRES ORIENTALES
MOUTHOUMET
N
0 2 4km
Unités parautochtones

Fig. 1

toul (du Toarcien à *Hildoceras bifrons* à l'Hettangien) relayée plus à l'Est par trois éléments analogues, quoique plus petits, eux aussi en série renversée.

c. L'écaille des Miradels, 1 km à l'Est de Durban, sur le flanc Sud de l'anticlinal autochtone, correspond aussi à une série liasique renversée sur le Keuper décollé.

d. Au Nord de Villesèque-des-Corbières, à Montagnac, une série renversée (allant du Lias au Jurassique supérieur) apparaît sous le Keuper de la nappe des Corbières. Le Dogger-Malm, ici entièrement dolomitique, est surmonté par les marnes de l'Aalénien inférieur à *Gryphæa sublobata*



Coupes sériées dans la région de Durban-Corbières et de Villesèque-des-Corbières. S^2, Ordovicien; S^4, Gothlandien; H, Stéphanien moyen; t^2, Muschelkalk; t^3, Keuper; l_I, Rhétien; l^1, Hettangien; l^{2-3} Sinémurien-Pliensbachien inférieur; l^4, Toarcien; J_{I-IV} Dogger; J^6, Dogger-Malm; *c*, Aptien; c_g, Rognacien; φ, base de la nappe des Corbières orientales.

Desh. et du Toarcien, elles-mêmes recouvertes par des lambeaux divers de la série liasique (coupe 2) rabotée. On retrouve plus au Nord ([5]), à Ripaud, des écailles ayant la même composition stratigraphique (coupe 1). Poussées par la nappe, ces écailles rebroussent d'une façon spectaculaire le Rognacien autochtone du mont Saint-Victor, par l'intermédiaire d'une lame de Keuper. La première écaille surmontant ce dernier comporte de l'Aptien, déjà signalé par ailleurs ([6]). Dans la région de Gléon, du Toarcien apparaît aussi sous la nappe. Cet ensemble disparate d'éléments entraînés et prélevés, soit au Paléozoïque, soit au Mésozoïque, est de provenance orientale. L'ampleur des déplacements horizontaux est difficile à évaluer, étant donné que le seul affleurement autochtone supra-triasique connu est celui de la Pinède de Durban et qu'il est situé plus à l'Ouest.

C. La nappe des Corbières orientales recouvre toutes ces structures. Elle les laisse apparaître, soit sur le pourtour de l'anticlinal de Durban ou du Rognacien de Ripaud qui prennent ainsi la valeur de demi-fenêtres, soit au Nord de Villesèque, à Montagnac, où le contour fermé du Keuper dessine une fenêtre.

La base de la nappe comporte d'importantes accumulations de gypses à aspect chaotique et appartenant au Keuper. Sur ceux-ci viennent en continuité les dolomies et les calcaires liasiques. Au Roc de Viala, 1 km au Nord de Durban, j'ai pu dater l'Hettangien à *Ostrea sublamellosa* Dunk (7). Aux Planasses et à la serre de Montagnac, la série liasique tabulaire est rabotée sur le Keuper et débute par les dolomies hettangiennes.

Par contre, à l'Est, le Dogger calcarodolomitique du Pla de la Devèze, à horizons de *Meyendorffina*, repose sur le Keuper, des copeaux de Lias redressé l'en séparant par endroits. Ce dispositif s'explique par le glissement de cette dalle rigide sur les marnes noires du Toarcien-Aalénien. Plus au Sud, ce débordement vers l'Ouest cesse progressivement.

La mise en place de la nappe des Corbières orientales s'est donc faite d'une manière complexe. Cette unité a poussé devant elle de nombreux lambeaux et probablement décoiffé l'anticlinal de Durban. L'existence de structures dues au jeu de phases tectoniques antérieures, telle la phase antécénomanienne (8), peut expliquer le renversement quasi systématique des séries allochtones inférieures, ainsi que leur état de fragmentation extrême. Tous ces éléments entraînés sous la nappe et superposés au Keuper autochtone, décollé de son substratum, forment une unité inférieure parautochtone.

(*) Séance du 1er février 1965.

(1) L. BARRABE, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (6), 8, 1958, p. 812-824.

(2) L. BARRABE, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.* (*C. R. Coll. XXVII*, 151, 1922, p. 21-31).

(3) J. AZEMA, M. DURAND DELGA et A. FOUCAULT, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (7), 5, 1964, p. 863-882.

(4) A. OVTRACHT et J.-M. VILA, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (7), 5, 1963, p. 294-297.

(5) P. VIALLARD, dans son travail inédit (*Thèse de 3e cycle*, Toulouse, 2 mars 1963).

(6) M. CASTERAS et P. VIALLARD, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1961, p. 230.

(7) Détermination due à M. G. Dubar.

(8) M. DURAND DELGA, *Bull. Soc. Hist. nat. Toulouse*, séance du 16 décembre 1964 (sous presse).

(*Laboratoire de Géologie générale à la Sorbonne,*
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

PÉDOLOGIE. — *La détermination expérimentale de diverses catégories de porosité.* Note (*) de M. **Raymond Gras**, présentée par M. Jean Orcel.

Des méthodes de mesure particulières permettent de déterminer la porosité fermée et de distinguer les pores ouverts à une seule extrémité de ceux ouverts aux deux extrémités.

La porosité d'un échantillon est la fraction du volume apparent non occupée par la substance solide. La seule connaissance du volume des pores est insuffisante pour rendre compte des propriétés qui leur sont rattachées. Il y a lieu tout d'abord de se demander si les pores sont en communication avec l'extérieur, d'où la distinction d'une porosité fermée et d'une porosité ouverte. Dans la catégorie des pores communiquant avec l'extérieur, on peut séparer les canalicules ayant leur deux extrémités ouvertes, des pores en « doigt de gant » ayant une seule extrémité ouverte. Pour prévoir toutes les propriétés liées à la porosité d'un matériau, il faudrait également tenir compte de la morphologie des pores et de leurs dimensions. Nous nous bornerons à considérer ici la distinction entre pores fermés et ouverts et à séparer dans cette dernière catégorie les canalicules des pores en doigt de gant.

Si les pores fermés interviennent dans les propriétés optiques, et mécaniques, ainsi que sur la densité, ils ne jouent aucun rôle pour l'emmagasinement d'un fluide ou pour sa transmission (perméabilité). De ces deux derniers points de vue, seuls les canalicules interviennent. Les pores en doigt de gant ne concernent pas du tout la perméabilité et seulement partiellement le stockage. Nous nous proposons de montrer comment on peut à partir de mesures particulières déterminer avec plus ou moins de précision la part relative de chacune de ces catégories de pores.

Pour déterminer la densité réelle on broie la matériau de façon à amener ses fragments à des dimensions telles que toutes les occlusions soient ouvertes et donc accessibles au fluide permettant la mesure. Une fois les pores fermés mis en communication avec l'extérieur, toute la porosité est accessible au fluide de mesure. La densité réelle d_r de l'échantillon avec la densité apparente d_a permettent de calculer *la porosité totale* P_t du matériau qui englobe pores ouverts et fermés [P_t (% volume apparent) $= 100\,(1 - d_a/d_r)$]. Lors de la préparation de l'échantillon, on poursuit le broyage jusqu'à ce que la densité réelle n'augmente plus. Quoiqu'on puisse utiliser l'eau comme fluide de mesure, il est préférable d'utiliser l'air pour qu'aucun problème de contact ne se pose.

Si, au contraire, on réalise l'opération de mesure de la densité sur un fragment de matériau assez gros à l'aide d'un pycnomètre à air ([1]), seuls les pores fermés ne sont plus accessibles au fluide de mesure; on obtient

alors une valeur de la densité que nous appellerons pseudo-réelle d_{pr}. Avec la densité apparente on est alors en mesure de calculer la porosité due aux pores ouverts ou *porosité effective* P_e [P_e (% volume apparent) $= 100\,(1 - d_a/d_{pr})$. La porosité fermée est la différence $P_t - P_e$. Avec une mesure de densité apparente et deux mesures de densité réelle effectuées avant et après broyage, on peut calculer la porosité ouverte éventuelle d'un matériau donné. La mesure de la densité pseudo-réelle doit être réalisée sur un fragment d'échantillon suffisamment grand pour être représentatif. Par ailleurs, il ne doit pas y avoir d'absorption sur le matériau du gaz utilisé comme fluide de mesure.

La distinction entre canalicules et pores en doigt de gant peut se faire en imbibant d'eau l'échantillon dans des conditions différentes. En humectant l'échantillon progressivement par une face, l'eau emplira les canalicules, mais ne pourra pénétrer dans les pores en doigt de gant à cause de l'air qui y est emprisonné. La porosité constituée par les canalicules est donc mesurée par le volume d'eau inbibant l'échantillon dans ces conditions. Toutefois, la mesure n'est pas très précise car dans les pores en doigt de gant il se constitue des ménisques à l'interface air/eau : la pénétration de l'eau dépend de l'équilibre qui s'établit entre la pression capillaire de l'eau (dépendant entre autres choses du diamètre des pores et de la mouillabilité du matériau) et la pression de l'air emprisonné. On conçoit ainsi que la limite expérimentale entre le volume des canalicules et celui des pores en doigt de gant soit assez arbitraire.

TABLEAU I.

Matériau.		Porosité (% du volume apparent). Fermée.	Effective.	Teneur en eau (% du volume apparent). Durée d'imbibition : 30 jours. A pression atmosphérique (canalicule).	Sous vide (canalicule + doigt de gant).	Volume théorique des pores en doigt de gant.
Verre mousse	*a*	8,8	75,4	–	77,3	61,5
	b	11,7	71,4	15,8	–	
	c	10,5	72,9	–	–	
Brique réfractaire	*a*	1,4	55,9	–	–	0,5
	b	0,5	57,2	–	–	
	c	1,3	56,4	49,7	50,2	
Verre fritté n° 4		0	42,7	39,2	39,2	0
Calcaire à miliole	*a*	0	40,9	–	–	19,4
	b	0,1	41,6	19,5	38,9	
Brique	*a*	0,6	36,4	–	–	−0,2 (*)
	b	1,3	35,3	35,3	35,1	
	c	1,0	36,0	–	–	
Verre fritté n° 3		0,3	28,6	27,9	27,9	0
Craie	*a*	0	43,6	–	–	0,5
	b	0	43,6	44,5	45,0	

(*) Petite différence négative dépourvue de signification.

Dans la mesure où l'on admet que dans l'opération précédente seuls les canalicules sont emplis et qu'ils le sont complètement, l'humectation de l'échantillon sous vide fournit la somme porosité des canalicules + porosité des doigts de gant. On peut ainsi, en principe, avoir le volume de pores en doigt de gant par différence entre le volume d'eau absorbé dans les deux conditions différentes. Le volume mesuré par imbibition sous vide devrait être la porosité effective. En fait, des phénomènes de non mouillabilité peuvent s'opposer à la pénétration de l'eau dans les canalicules même sous vide. On limite cet effet de non mouillabilité en réalisant des imbibitions de longue durée.

Les résultats des diverses mesures sont reproduits dans le tableau I.

Il existe une porosité fermée pour deux échantillons seulement : verre mousse, brique réfractaire. On peut admettre l'existence de pores en doigt de gant pour deux matériaux : verre mousse et calcaire à Kilioles.

Notons enfin que si l'on retrouve en général par imbibition sous vide la porosité effective du matériau, celle-ci n'est pas remplie pour la brique réfractaire (— 11 %) et le verre fritté n° 4 (— 8 %).

Ainsi par des mesures particulières de densité, on peut accéder de façon relativement précise à la valeur du volume des pores fermés. Par imbibition par l'eau dans des conditions différentes, on peut conclure à l'existence éventuelle de pores en doigt de gant.

(*) Séance du 25 janvier 1965.

(1) G. Torstensson et S. Eriksson, *Soil Science*, 42, n° 6, 1936, p. 406, 416.

(*Laboratoire des Sols, Centre National de Recherche Agronomique, Route de Saint-Cyr, Versailles, Seine-et-Oise.*)

ÉLECTRICITÉ ATMOSPHÉRIQUE. — *Sur la nature de la foudre globulaire.* Note de M. **Alexandre Dauvillier**, correspondant de l'Académie.

L'auteur suggère que la foudre globulaire n'est vraisemblablement pas un « reste d'éclair », mais le produit mécanique des trombes, soit un tourbillon atmosphérique supersonique, partiellement ionisé, doué d'une très grande énergie spécifique.

1. Nombre d'expériences ont été vainement tentées depuis près d'un siècle pour reproduire artificiellement la foudre globulaire. Rappelons celles de G. Planté (1879), N. Tesla (1891), G. Babat (1942). Toutes celles effectuées dans le domaine de la fusion nucléaire, ne l'ont pas davantage réalisée. Toutes faisaient appel à des moyens électromagnétiques et toutes les théories suggérées ([1]) — sauf celle de W. M. Thornton (1911) — lui attribuaient une nature électrique. Sa haute énergie spécifique lui confère un intérêt technologique majeur. Dès 1930, R. Esnault-Pelterie et l'auteur envisagèrent sa reproduction, sa stabilisation et son utilisation pour la propulsion des fusées. D'importants travaux sont aujourd'hui consacrés à son utilisation technique et militaire. L'opinion générale est que la foudre globulaire est issue de la foudre et qu'elle constitue un « reste d'éclair ».

Nous avons nous-même ([2]) tenté de l'attribuer à une réaction thermonucléaire due à la foudre. Le but de la présente Note est de montrer que toutes ces tentatives étaient vouées à l'échec, car ce phénomène n'est vraisemblablement pas dû à la foudre et ne possède pas une nature électrique.

2. Si l'on remonte aux sources et aux travaux de A. Peltier (1840), C. I. Weyher (1887), H. Faye (1890) et d'autres auteurs, on remarque que la foudre globulaire est beaucoup plus le produit de la trombe ou tornade que du nuage orageux. Elle se manifeste par un bourdonnement traduisant une propriété mécanique. Elle est élastique et rebondit sur le sol. Ce sont là les caractères d'un tourbillon gazeux doué d'élasticité et de rigidité gyroscopique.

Nos connaissances sur les trombes ont bénéficié de nombreuses observations récentes ([3]). Deux témoins, ayant échappé à la mort, ont même vu l'intérieur de la cheminée. Pour un diamètre de tourbillon de 300 m, la vitesse périphérique peut atteindre celle du son. Lorsqu'il frôle un obstacle, il peut engendrer de petits tourbillons atmosphériques secondaires et leur transférer une partie de son moment cinétique qu'ils accumuleront. C'est le procédé utilisé pour lancer, avec une grande vitesse, un gyroscope par friction de son axe sur la jante d'une roue. Pour un diamètre de 20 cm, la rotation périphérique atteindrait ainsi 500 t/s. Dans un tel tourbillon, la période est proportionnelle au carré du rayon, et la vitesse sonique à la périphérie, peut être décuplée vers le centre. Lorsqu'elle atteint 10 km/s, les collisions moléculaires peuvent engendrer

l'ionisation de l'air (N_2 : 15,8 eV; O_2 : 12,3 eV). C'est le phénomène d'ionisation produit par un bolide traversant l'ionosphère. Cette ionisation est probablement surtout due aux ondes de choc engendrées, ainsi que dans les expériences de H. Muraour et A. Michel-Lévy (1936). La vitesse de rotation centrale atteindrait alors 10^5 t/s. Il s'accumulera dans la région axiale des ions moléculaires des deux signes qui se recombineront en produisant de la chaleur et de la lumière. On aura l'apparence d'une sphère lumineuse et bruissante en rotation rapide, qui demeurera stable tant que la vitesse centrale excèdera la vitesse critique entretenant l'ionisation. Dès que cette vitesse s'abaissera — par suite des frottements — au-dessous de cette limite, le gaz ionisé se recombinera avec explosion, tel un corps endothermique. La température, la luminosité et la couleur du plasmoïde dépendront du degré d'ionisation réalisé.

Pour l'air, l'énergie correspondant à une ionisation complète, serait de 120 000 J/g, très supérieure à celle d'un explosif tel le trinitrotoluol qui correspond à 4 000 J/g. A cette énergie interne s'ajoutera l'énergie cinétique du tourbillon lui-même, qui, pour la vitesse de 10 km/s, atteint 50 000 J par gramme d'air.

On peut ainsi concevoir comment un tel petit tourbillon est capable de traverser une glace de verre en la perforant régulièrement selon un cercle de 8 cm de diamètre. L'abrasion est à la fois thermique et mécanique.

L'explosion finale — qui a lieu après quelques secondes ou tout au plus, quelques minutes — donnera naissance à de l'ozone et des produits nitreux dont la présence est invariablement constatée.

On voit donc qu'il paraît possible de rendre compte, très simplement et sans spéculations arbitraires, des propriétés de la « foudre » globulaire qui n'aurait donc rien de commun avec la foudre proprement dite.

La réalisation de telles vitesses d'écoulement par ultracentrifugation ou en soufflerie supersonique, devrait permettre la reproduction du phénomène sans moyens électriques. S'il est bien de cette nature, sa stabilisation n'apparaît pas possible et tout espoir de l'utiliser s'évanouit.

(1) D. J. Ritchie, *Ball Lightning*, 1961, 70 p., 83 références, Consultants Bureau, New York.

(2) A. Dauvillier, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2155; *Rev. gén. Électr.*, 72, 1963, p. 387-400.

(3) B. Vonnegut, *J. Geophys. Res.*, 65, 1960, p. 203-212, 42 références.

(*Observatoire du Pic du Midi, Bagnères-de-Bigorre, Hautes-Pyrénées.*)

GLACIOLOGIE. — *Thermoluminescence de la glace déformée artificiellement.* Note (*) de MM. **Bernard Bachasson** et **Alphonse Chaillou**, transmise par M. Louis Néel.

Contrairement aux mesures faites par Zeller et Ronca, nous avons observé que la glace déformée artificiellement peut présenter jusqu'à quatre pics de thermoluminescence situés vers — 190, — 165, — 135 et — 75°C.

Zeller et Ronca ont découvert que la glace était faiblement thermoluminescente. Selon eux la courbe de thermoluminescence présente deux pics dont les amplitudes relatives dépendent de l'origine de la glace [1]. Nous avons repris cette étude avec de la glace dont l'histoire est parfaitement connue.

L'échantillon de glace à étudier est refroidi lentement jusqu'à la température de l'azote liquide, puis irradié à la lumière ultraviolette émise par une lampe Philips HPW 125 W dont la raie d'émission principale est située vers 3 655 Å. La température est repérée à l'aide d'un thermocouple dont la soudure est noyée dans l'échantillon. La coupelle en cuivre contenant la glace irradiée est ensuite placée à l'intérieur d'une chambre noire où circule un courant d'air sec constant. Un tube photomultiplicateur à large bande passante (Radiotechnique 53 UVP) alimenté sous 1400 V, est placé à quelques centimètres au-dessus de l'échantillon.

La glace artificielle n'ayant subi aucune contrainte est extrêmement peu thermoluminescente. Les courbes ne comportent qu'un pic très étroit au début, suivi d'un palier de faible hauteur se terminant vers — 120° C environ.

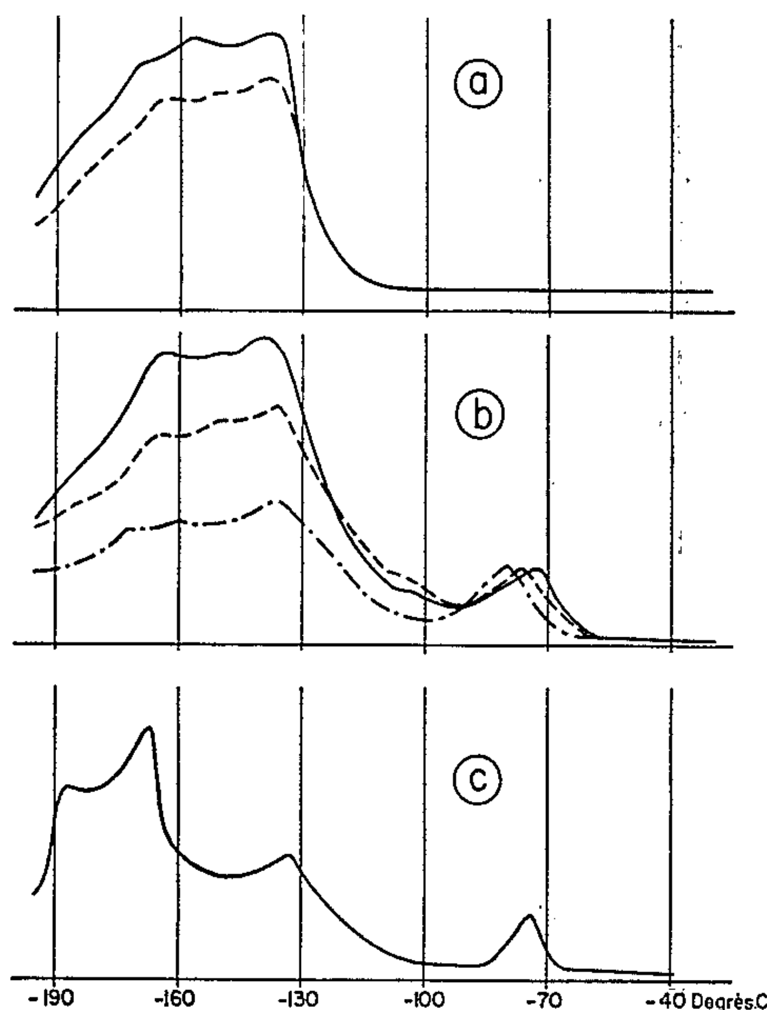
D'autres essais furent réalisés avec de la glace ayant subi de très importantes contraintes et forces de cisaillement exercées à l'aide d'un viscosimètre à glace baptisé *Pénélope*, machine conçue et réalisée par MM. Brepson et Lliboutry [2]. Dans cette machine une couronne de glace sous pression hydrostatique est prise entre un moyeu central fixe supportant deux protubérances, et un cylindre périphérique garni de dents qui tourne très lentement à une vitesse ajustable (environ 1 tour/24 h dans nos essais). La glace est ainsi soumise à un important cisaillement comparable à celui qu'elle subirait à la base d'un glacier tempéré.

La thermoluminescence de la glace sortie de *Pénélope* est beaucoup plus importante que celle de la glace non traitée. Elle dépend, dans de larges limites, de la place qu'occupait l'échantillon à l'intérieur de la couronne de glace, c'est-à-dire des contraintes auxquelles il a été soumis. Il est important de constater que des échantillons occupant des positions analogues donnent des courbes de luminescence à peu près identiques. Plusieurs mesures ont été effectuées dans les mêmes conditions successivement sur le même échantillon. Hormis une atténuation progressive de

l'intensité du phénomène, les courbes restent semblables à la première. Malgré les précautions prises les refroidissements et réchauffements successifs du même échantillon le brisent et le dépolissent, ce qui le rend moins transparent. C'est là certainement une cause importante de la baisse d'intensité de la luminescence.

Le nombre, la position, la forme et la hauteur relative des pics présents dans chaque courbe varient suivant la glace étudiée. Cependant, pour des échantillons suffisamment homogènes, les diverses courbes obtenues jusqu'à maintenant peuvent être classées en trois groupes :

— Dans le premier groupe (*fig. a*), les courbes de thermoluminescence présentent un pic très large comportant deux ou trois maximums parfois difficilement discernables. Les deux maximums extrêmes occupent des



positions sensiblement constantes, le premier vers —165°C, le second vers —135°C. On peut considérer, dans ce cas, que la luminescence n'est plus perceptible au-dessus de —100°C.

— Pour les températures inférieures à —100°C, les courbes du deuxième groupe (*fig. b*) possèdent les mêmes caractères que celles du premier. Mais il apparaît un pic secondaire dont la hauteur est plus petite que celle du précédent, et dont le sommet est situé vers —75°C. La hauteur de ce pic n'est pas perturbée par la répétition d'expériences successives. Dans ce cas, la luminescence n'est plus mesurable au-dessus de —50°C.

— Enfin les courbes du troisième groupe (*fig. c*) comportent encore un pic supplémentaire situé au voisinage de —190°C. On remarque que les deux pics suivants correspondent aux maximums extrêmes des courbes du

premier groupe. Le pic situé vers —75°C noté dans le second groupe est également présent.

Des expériences avec d'autres types de glace sont en cours. Simultanément M. Vallon étudie la texture et la distribution des axes optiques des mêmes échantillons.

(*) Séance du 1er février 1965.

(1) E. J. ZELLER et L. B. RONCA, *J. Glaciology*, 4, 1963, p. 453-460 et 5, 1964, p. 333-337.

(2) L. LLIBOUTRY et R. BREPSON, *A. I. H. S. (Ass. Gén. U. G. G. I. à Berkeley)*, 61, 1963, p. 138-143.

(*Laboratoire de Géophysique et Glaciologie alpine,*
2, *rue Très-Cloîtres, Grenoble, Isère.*)

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Mesure de la luminescence nocturne en fusée : influence des aérosols.* Note (*) de Mme **Arlette Vassy**, présentée par M. Henri Moureu.

Des mesures de la luminance nocturne effectuées en fusée confirment l'existence d'une couche absorbante entre les altitudes de 75 et 125 km. L'absorption par cette couche est une cause d'erreur importante dans l'application de la méthode de Van Rhijn.

Le 23 avril 1963 à 22 h 4 m T. U., à Hammaguir, a été tirée la fusée V 49 équipée en matériel scientifique par notre laboratoire; parmi d'autres capteurs se trouvaient deux photomètres mesurant la luminescence nocturne dans une étroite région spectrale autour de 5 577 Å. Le tir s'est déroulé dans de bonnes conditions, la fusée ayant gardé une attitude proche de la verticale (moins de 25° d'écart) pendant toute la montée et le début de la descente. Le premier photomètre, équipé d'un photomultiplicateur sensible aux vibrations, a donné des résultats inexploitables; le second a donné, malgré la contamination par la première voie au cours de la digitalisation, des mesures depuis l'application de la haute tension, vers la 20e seconde, jusqu'à la 330e seconde (50 km d'altitude à la retombée). Pour l'interprétation complète des résultats, nous devons tenir compte de l'attitude de l'engin, déterminée grâce à trois capteurs magnétiques.

La courbe obtenue présente un aspect assez insolite au premier examen. En effet, si l'on suppose l'existence d'une couche homogène lumineuse entre les altitudes h_1 et h_2, la direction de l'axe du photomètre restant constante, on doit observer un signal constant jusqu'à h_1 puis décroissant jusqu'à l'altitude h_2, la valeur obtenue à ce moment étant nulle s'il n'y a pas d'autre couche au-dessus. Si l'axe de visée s'écarte de la verticale, la quantité de lumière recueillie augmente en fonction de l'angle. Ce raisonnement ne tient pas compte de l'absorption qui est habituellement supposée négligeable aux altitudes où peut être émise la luminescence nocturne.

Or, nous obtenons un résultat fort différent. Après l'extinction de la flamme du propulseur à la 42e seconde, le signal se fixe à 250 mV (valeur moyenne) jusqu'à l'altitude de 75 km environ; puis, entre 75 et 125 km, le signal *croît* atteignant 300 mV.

Au-dessus de cette altitude et jusqu'à la culmination (135 km, 200e seconde), autant que les « trous » de télémesure permettent d'en juger, le signal reste à peu près stationnaire, puis diminue quand la descente s'amorce; à partir de ce moment, la fusée commence à s'incliner; le signal décroît jusqu'à 200 mV quand la fusée est retombée à 63 km.

Étant donnée la stabilité relative de la direction de l'axe de la fusée pendant les trois premières minutes, l'explication de cette augmentation du signal peut résulter de la présence d'une couche absorbante dont la limite inférieure correspondrait au début de la croissance, soit vers 75 km, et la limite supérieure vers 125 km. La présence de cette couche explique aussi que le signal diminue également lorsque la fusée commence à s'écarter de la verticale, et soit aussi faible à la retombée.

L'existence d'une couche de poussières météoriques était soupçonnée depuis longtemps. F. Link [1] a montré qu'elle se manifestait dans des observations aussi diverses que l'absorption atmosphérique, la diffusion de la lumière solaire par le ciel au crépuscule, l'agrandissement de l'ombre terrestre pendant les éclipses de Lune, les collectes de météorites par fusées, la diffusion de la lumière solaire par l'atmosphère vers 100 km, etc. Il a également montré comment cette couche permettrait d'expliquer les observations des astronautes Glenn et Carpenter. La lecture de ces dernières observations suggère qu'il s'agit d'une couche relativement dense et non d'un léger voile. Les altitudes données par les différentes mesures s'échelonnent entre 80 et 160 km.

Nous avons calculé l'absorption due à cette couche, en admettant que la variation entre 75 et 125 km est due à la seule absorption et que la couche luminescente est au-dessus de 135 km, comme le laisserait croire le fait qu'entre 125 et 135 km le signal ne diminue pas.

Courant d'obscurité déduit, le rapport I_{75}/I_{125} est égal à 0,665, soit une absorption de 0,18 pour 50 km d'épaisseur. Ce nombre doit être corrigé de l'inclinaison moyenne de la fusée. De plus le roulis fait apparaître des variations de 10 à 15 mV provenant de la non-uniformité de la luminance, la région vers 15-25° Nord paraissant plus brillante que celle comprise entre le zénith et 25° Sud; on doit donc déduire cet effet. On trouve finalement une absorption, de 0,135 soit 0,0027 par kilomètre ou 27.10^{-9} par centimètre. Si l'on supposait qu'on était déjà dans la couche luminescente avant 125 km, cela conduirait à une valeur inconnue mais supérieure.

Les théories de la diffusion (Mie, revue par Hougton et Chalker) permettent de calculer le nombre et la dimension des particules diffusantes.

Référons-nous à la courbe classique représentant la quantité de lumière K diffusée par unité de surface agissante de la particule en fonction de α, α étant défini par

$$\alpha = \frac{2\pi r}{\lambda}$$

(r, rayon de la particule; λ, longueur d'onde). Cette courbe présente un important maximum ($K = 4$) pour $\alpha = 6$. Si les particules diffusantes ne possèdent pas d'absorption propre, la quantité de lumière absorbée

est égale à la quantité de lumière diffusée et le coefficient d'absorption *décimal* s'exprime par

$$\sigma = \mathrm{NK}\,\pi r^2 \mathrm{M}$$

(N, nombre de particules par millilitre, $\mathrm{M} = \log e = 0{,}4343$).

Les valeurs précédentes de K et α sont valables pour des particules d'eau (indice de réfraction : 1,33).

En supposant que nos observations correspondent au maximum d'absorption, de α on déduit immédiatement le rayon moyen des particules : $r = 0{,}53\ \mu$. Cette valeur est en accord avec les observations de Hemenway, Soberman et Witt (2) qui ont collecté des poussières vers 75 km au moyen de fusées traversant des nuages nocturnes lumineux. Nous obtenons ainsi une valeur maximale pour r, car si l'indice de réfraction est supérieur à 1,33, le maximum d'absorption correspond alors à des valeurs de α inférieures à 6 et pouvant descendre jusqu'à 2.

Nous pouvons aussi calculer N puisque nous avons mesuré le coefficient d'absorption σ. On trouve $\mathrm{N} = 1{,}8$ particule/ml.

Ce résultat est valable pour des particules transparentes; si les particules absorbent non seulement par diffusion mais par absorption propre, on obtient des valeurs de N d'autant moins grandes que cette absorption propre est plus grande.

Cette valeur de N est plus élevée que celle obtenue par Mikirov (3) à partir des mesures de diffusion en fusées de Biriukova; mais on sait que le nombre de particules croît en allant vers l'Équateur. De plus notre tir a été effectué pendant le passage d'un essaim de météorites, les Lyrides, essaim assez important pour avoir été observé plusieurs siècles avant notre ère. Enfin ces poussières peuvent aussi provenir d'explosions en haute altitude.

Rappelons que les mesures sur l'effet crépusculaire du sodium [(4), (5)] ont conduit à une quantité totale d'atomes de sodium de l'ordre de 10^{10} par centimètre carré; en supposant également une couche de 50 km, cela donne en moyenne 2.10^3 atomes/ml.

La présence de cette couche absorbante est de nature à fausser gravement les mesures d'altitude des couches luminescentes par la méthode de Van Rhijn. Pour donner une idée de l'influence d'une absorption supplémentaire, rappelons que l'absorption correspondant à 4 mm d'ozone, soit 0,016, ramène l'estimation de la hauteur de 300 à 150 km. L'absorption que nous avons observée le 23 avril 1963 est évidemment variable d'un jour à l'autre, et seule une mesure de l'absorption atmosphérique pendant les mesures de luminance nocturne permettrait de donner une valeur exacte de l'altitude, car si la présence des aérosols de basse altitude est assez facile à repérer, ceux de la mésosphère échappent à l'examen visuel.

Il y a là une objection grave à l'utilisation de la méthode de Van Rhijn qui s'ajoute à celles que nous avions signalées dès 1949 (6) : présence de taches brillantes, dissymétrie entre le Nord et le Sud.

(*) Séance du 1er février 1965.

(1) F. LINK, *Astronautica Acta*, 10, 1964, p. 39-59.

(2) C. L. HEMENWAY, R. K. SOBERMAN et G. WITT, *Nature*, 199, 1963, p. 269-270.

(3) A. E. MIKIROV, *Space. Research III. Proc. Intern. Science, Symposium*, North-Holland Publ. Co. 1963.

(4) J. BRICARD et A. KASTLER, *Ann. Géophys.*, 1, 1944, p. 17.

(5) J. E. BLAMONT, T. M. DONAHUE et V. R. STULL, *Ann. Géophys.*, 14, 1958, p. 253-281.

(6) A. VASSY, E. VASSY et P. ABADIE, *Ann. Géophys.*, 5, 1949, p. 157-163.

(*Laboratoire de Physique de l'Atmosphère, Faculté des Sciences, 1, quai Branly, Paris, 7e.*)

RADIOÉLECTRICITÉ ATMOSPHÉRIQUE. — *Une interprétation nouvelle des émissions très basse fréquence* (1/60 Hz-5 Hz). Note (*) de M. **Robert Stefant**, présentée par M. Jean Coulomb.

On tente d'expliquer par un mécanisme de non-linéarité qui s'établit dans un couplage plasma-faisceau de protons, certaines formes d'émission extrêmement basse fréquence.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons mis en évidence les différentes émissions qui pouvaient se produire par suite de l'interaction d'un faisceau de particules (protons, électrons) et d'un plasma, dans la bande de fréquence $-\Omega_i < \omega < \Omega_{II}$.

Nous ne considérerons ici que l'interaction protons-plasma, le couplage d'un faisceau d'électrons avec le plasma ne pouvant donner lieu qu'à une émission T. B. F. très voisine de la gyrofréquence Ω_i.

Émissions très basse fréquence $10^{-3} \leq \omega/\Omega_i \leq 10^{-2}$. — Des considérations sur le guidage de l'énergie montrent que, sur les deux émissions « vers l'avant » possibles (l'énergie se propageant dans le même sens que le faisceau), seule l'onde hydromagnétique de très basse fréquence $-\Omega_i < \omega < 0$ peut se propager et être reçue au sol; mais seuls les protons piégés sur une coquille de paramètre de Mc Ilwain élevé ($L \geq 4$) et d'énergie forte $16 < E < 120$ MeV sont susceptibles d'engendrer cette émission. Ces protons ont une dérive en longitude rapide et, si la troisième condition d'adiabaticité de T. Northrop et E. Teller ([2]) est vérifiée, peuvent donner naissance, après une rotation du centre de guidage autour de la Terre, à une nouvelle émission au même endroit.

On pourrait expliquer de cette façon les pulsations lentes (dénommées PC) enregistrées en même temps en plusieurs points de longitudes différentes; la propagation, donc l'énergie reçue au sol, dépendrait alors uniquement de la transparence de l'ionosphère.

Émissions $0 < \omega < \Omega_{II}$. — Une interprétation nouvelle des émissions dites « pulsations en perles » ou « émissions hydromagnétiques structurées » apparaît à l'examen de la figure 1 où nous avons tracé le paramètre caractéristique $A\beta^2 \cos^2\psi$ du système plasma-faisceau ([1]) en fonction de ω/Ω_i. Considérons cette courbe au voisinage du minimum qui se produit pour $\omega/\Omega_i \simeq 2$ et vérifie approximativement la relation

$$A\beta^2 \cos^2\psi = \text{Cte}, \tag{1}$$

comme $A = \Omega_0^2/(\Omega_{II}\Omega_i) = k(N/B^2)$ nous pouvons écrire la relation (1) :

$$NB^{-2}\beta^2 \cos^2\psi = \text{Cte}, \tag{2}$$

où N est la densité des particules dans la région de la magnétosphère intéressée et B le champ correspondant.

Une discontinuité brusque d'ionisation ou un gradient de champ peut amener un faisceau de protons de vitesse $\beta c \cos\psi$ déterminée, à satisfaire la condition (2) et à déclencher ainsi les émissions envisagées.

a. Gradient d'ionisation. — Supposons en premier lieu que nous ayons affaire à une augmentation brusque d'ionisation perpendiculaire à la coquille magnétique sur laquelle les particules sont piégées.

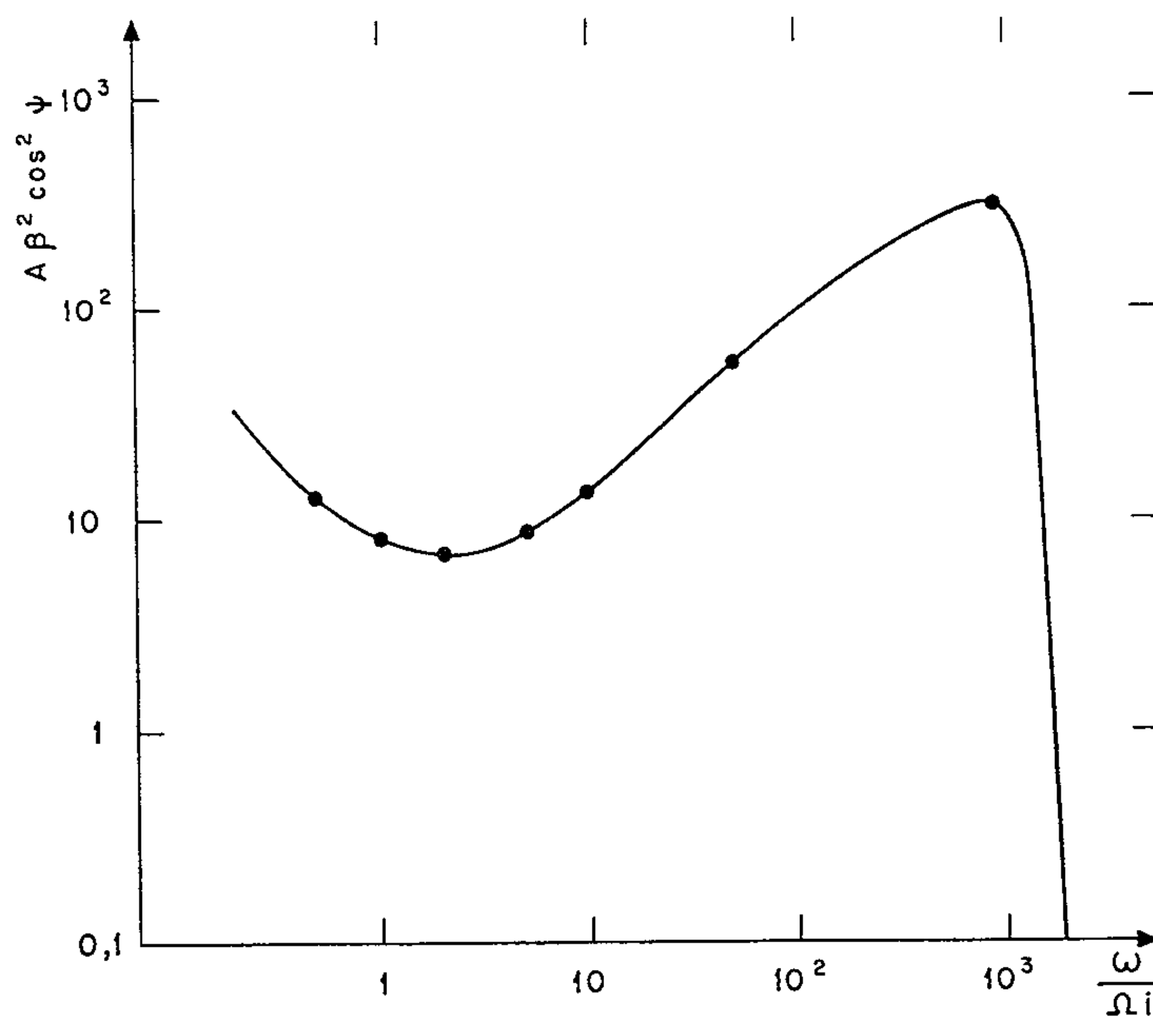


Fig. 1. — Courbe $A\beta^2 \cos^2\psi = F(\omega/\Omega_i)$.

Dans le plan $(\omega/\Omega_i, \beta)$ de la figure 2, la courbe figurative se déplace vers la gauche, et, comme nous sommes au voisinage d'une non-linéarité, il y aura émission de la différence $F_1 - F_2$ et de la somme $F_1 + F_2 \simeq 4\Omega_i$ des fréquences produites, si elles sont très voisines.

Les caractéristiques de l'émission (durée, spectre de fréquence) dépendent à la fois du faisceau (intensité et largeur du spectre d'énergie) et de la forme de l'irrégularité d'ionisation choisie.

Considérons d'abord un faisceau monocinétique qui traverse cette brusque discontinuité d'ionisation. Si cette augmentation d'ionisation est telle que les fréquences F_1 et F_2 restent très voisines l'une de l'autre, pendant toute la traversée de l'inhomogénéité par le faisceau, la fréquence émise $F_1 - F_2$, qui seule nous intéresse, reste constante et l'émission cesse dès que cette inhomogénéité disparaît. L'hémisphère de l'observateur, vers qui le faisceau se déplace, reçoit de l'énergie de très basse fréquence puisque celle-ci se propage dans le même sens que le faisceau ([1]). Après

réflexion au point miroir, le faisceau rencontre la même inhomogénéité, le même phénomène se reproduit mais, cette fois, l'énergie se propage dans l'hémisphère opposé.

Nous recevrons donc, dans chaque hémisphère, une émission à fréquence constante qui, si l'inhomogénéité est placée symétriquement par rapport à l'équateur magnétique, sera décalée dans le temps d'une demi-période de répétition par rapport à l'émission reçue dans l'hémisphère opposé.

C'est ce que nous observons souvent pour les émissions dites « pulsations en perles » (3).

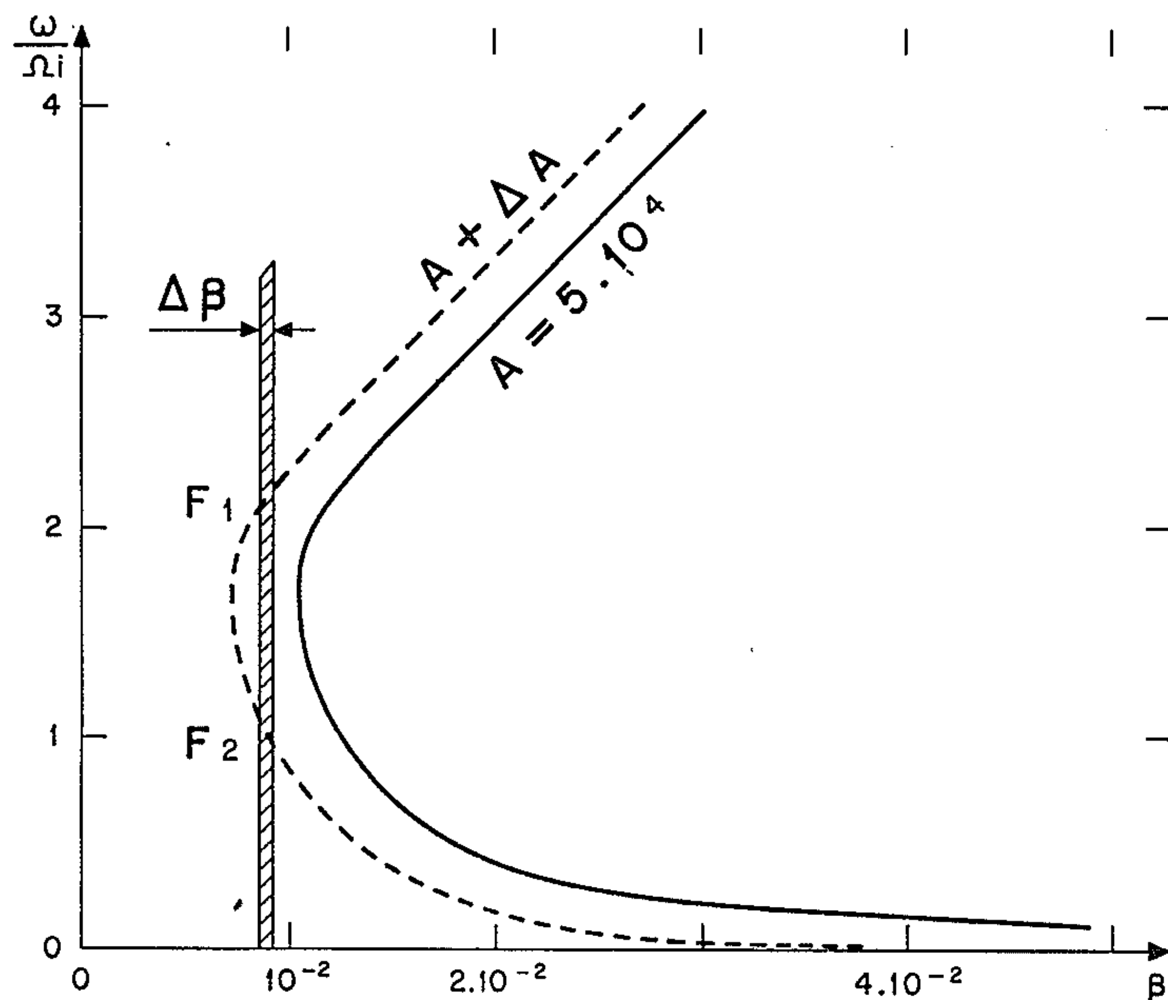


Fig. 2. — Courbe $\omega/\Omega_i = F(\beta)$ pour $A = 5.10^4$.
Nous avons exagéré le déplacement de la courbe figurative pour améliorer la lisibilité.

Si le faisceau possède un spectre d'énergie étendu, il y aura émission d'un spectre de fréquence pendant toute la traversée de l'inhomogénéité.

Or, le guidage de l'énergie n'est efficace en très basse fréquence que pour le mode hydromagnétique (4); les fréquences élevées seront donc plus retardées que les fréquences basses, et nous obtiendrons un spectre de dispersion contraire à celui des sifflements. C'est ce qui est observé le plus couramment.

b. Gradient de champ. — Supposons maintenant que le faisceau traverse une région où la grandeur du champ diminue. Sur la figure 2, la courbe représentative se déplace toujours vers la gauche, mais aussi, du fait de cette décroissance de champ, l'énergie parallèle du faisceau augmente et l'axe figuratif des β se déplace vers la droite : si le champ fluctue dans cette position autour d'une valeur moyenne, la fréquence de l'émission fluctue au rythme de la modulation (5).

(*) Séance du 25 janvier 1965.
(1) R. STEFANT et G. VASSEUR, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1465.
(2) T. NORTHROP et E. TELLER, *Phys. Rev.*, 117, 1960, p. 215-225.
(3) V. TROÏTSKAYA, R. GENDRIN et R. STEFANT, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1175.
(4) T. OBAYASHI, *Hydromagnetic Whistlers*, Presented at the *Symposium on U. L. F. electromagnetic fields Boulder*, Colorado, August 17, 20, 1964.
(5) R. SCHLICH, *Ann. Géophys.*, 19, n° 4, 1963, p. 347, 355.

(*Groupe de Recherches ionosphériques,
2, avenue de Neptune, Saint-Maur-des-Fossés, Seine.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *La notion de dominance apicale chez le protonéma de* Funaria hygrometrica *(Hedw.)*. Note (*) de M[lle] **Monique Gourgaud**, présentée par M. Roger Heim.

Le protonéma jeune de *Funaria hygrometrica* (Hedw.) cultivé à la lumière (1500 lx) ne présente aucune dominance apicale comparable à celle des plantes supérieures. Une croissance à l'obscurité fait apparaître cette dominance apicale.

Le caractère essentiel de toute dominance apicale est le comportement différent d'un axe principal et des ramifications qu'il engendre. Chez les végétaux supérieurs elle se définit par :

a. Une vitesse de croissance différente de l'organe dominant et des organes dominés;

b. Une reprise ou une accélération de la croissance des organes dominés après ablation de l'organe dominant.

La valeur de ces critères chez les champignons a été discutée par Larpent ([1]). C'est une étude comparable à la sienne que nous avons abordée avec comme matériel expérimental les stades filamenteux des Bryophytes. Le premier exemple étudié est celui du protonéma de *Funaria hygrometrica* (Hedw.).

Après stérilisation à l'alcool à 95° pendant 2 mn d'une capsule de Funaire, des cultures monospores sont réalisées en chambre de van Tieghem sur milieu (A) de Kofler ([2]), gélosé à 12 °/₀₀. Les germinations sont mises à l'étuve à 23°, sous une lumière continue dont l'intensité est comprise entre 1200 et 1500 lx.

La croissance débute au bout de 24 h. Elle est mesurée régulièrement au microscope (×200) à l'aide d'un micromètre oculaire. Pour éviter d'avoir à tenir compte des interrelations complexes qui pourraient exister dans les premiers stades du développement entre les axes multiples (3 ou 4) naissant de la spore, les observations sont faites lorsque ces derniers ont atteint une vitesse d'allongement constante, et sont devenus physiologiquement indépendants (la section de l'un d'eux à sa base ne modifie pas son comportement).

1. *Étude de cultures faites à la lumière : absence de dominance apicale.*

a. La figure 1 permet de comparer la croissance d'un axe et celle des ramifications qu'il porte. Toutes les ébauches latérales formées se développent et leur vitesse d'allongement est la même que celle de l'axe principal. Il n'y a donc aucune préséance de ce dernier.

Il arrive même fréquemment qu'une ramification croisse plus vite que l'axe (*fig.* 1). Sur une colonie de 8 jours, axe et ramification se confondent.

Ce comportement est très différent de celui observé chez les plantes supérieures et même chez les champignons : sur ces derniers, le pourcentage

de rameaux en croissance permet de mesurer les relations existant entre l'axe et ses rameaux : 100 % d'ébauches développées indiquent une dominance apicale nulle; 100 % d'ébauches inhibées correspondent à une dominance parfaite (Larpent) (3).

b. En conséquence, la décapitation du sommet principal reste sans effet comme le montre la figure 2. Les rameaux latéraux gardent leur rythme de croissance. 15 h environ après l'ablation, un axe néoformé de remplacement prend naissance sous la blessure. Ce nouveau filament acquiert dès son apparition une vitesse comparable à celle de l'axe opéré.

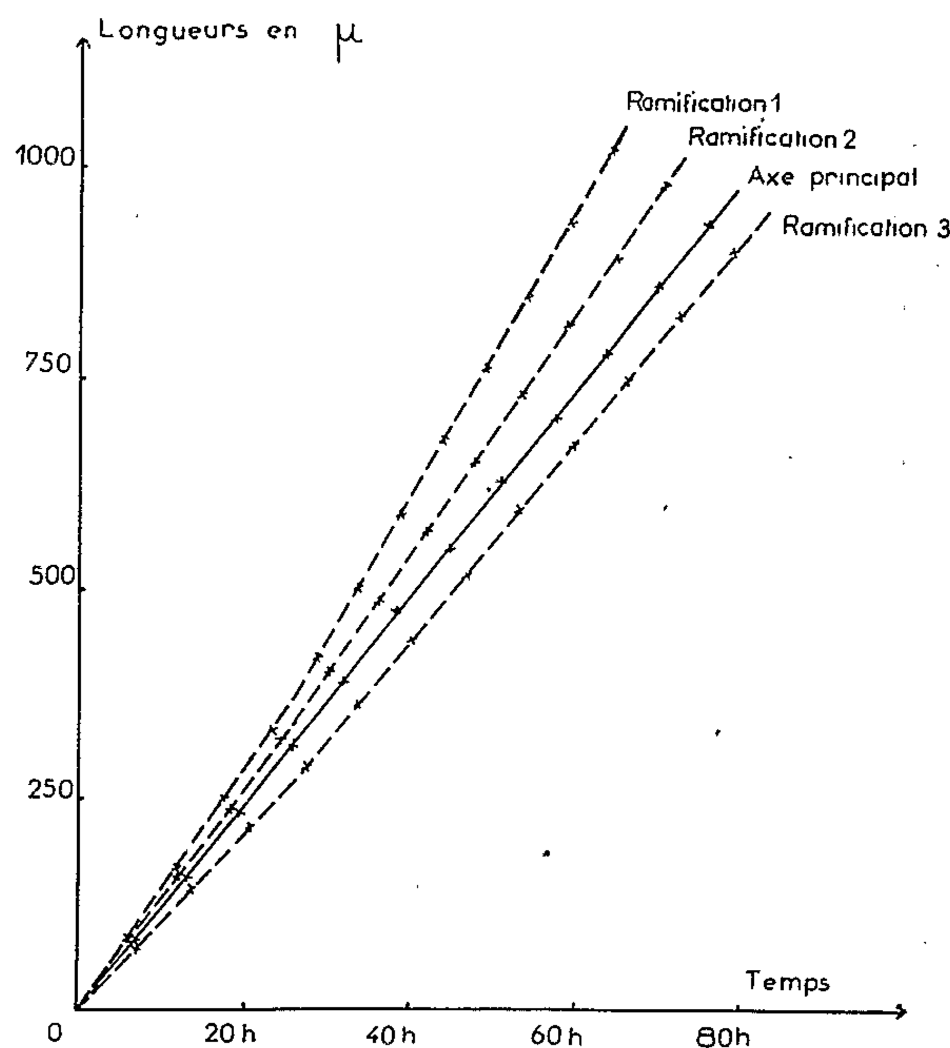


Fig. 1. — Protonéma de *Funaria hygrometrica* : croissance comparée d'un axe principal et de ses trois premières ramifications.

Le chloronéma de *Funaria hygrometrica* (Hedw.) est donc dépourvu de dominance apicale à la lumière, dans des conditions de culture permettant un développement considéré comme optimal.

2. *Étude des cultures faites à l'obscurité : mise en évidence d'une dominance apicale.* — En modifiant les conditions de culture, il est possible de faire apparaître des préséances dans le système ramifié constitué par le protonéma de Funaire. Les germinations sont placées à l'étuve à 23° *non éclairée.* Le milieu (A) de Kofler est additionné de 5 g/l de glucose.

La morphologie du chloronéma est très différente :

a. La croissance de l'axe principal est plus rapide qu'à la lumière. Sa vitesse d'allongement est multipliée par 5 et passe de 13 à 61 μ/h (effet d'étiolement).

b. Les ramifications disparaissent dans 56 % des cas environ : 41 axes sur 75 mesurés sont entièrement nus. Les autres présentent à leur base :

1° soit une ou deux ramifications [en accord avec les observations de Pringsheim (¹)] qui se développent aussi vite qu'eux;

2° soit un petit nombre de ramifications qui restent à l'état d'ébauches;

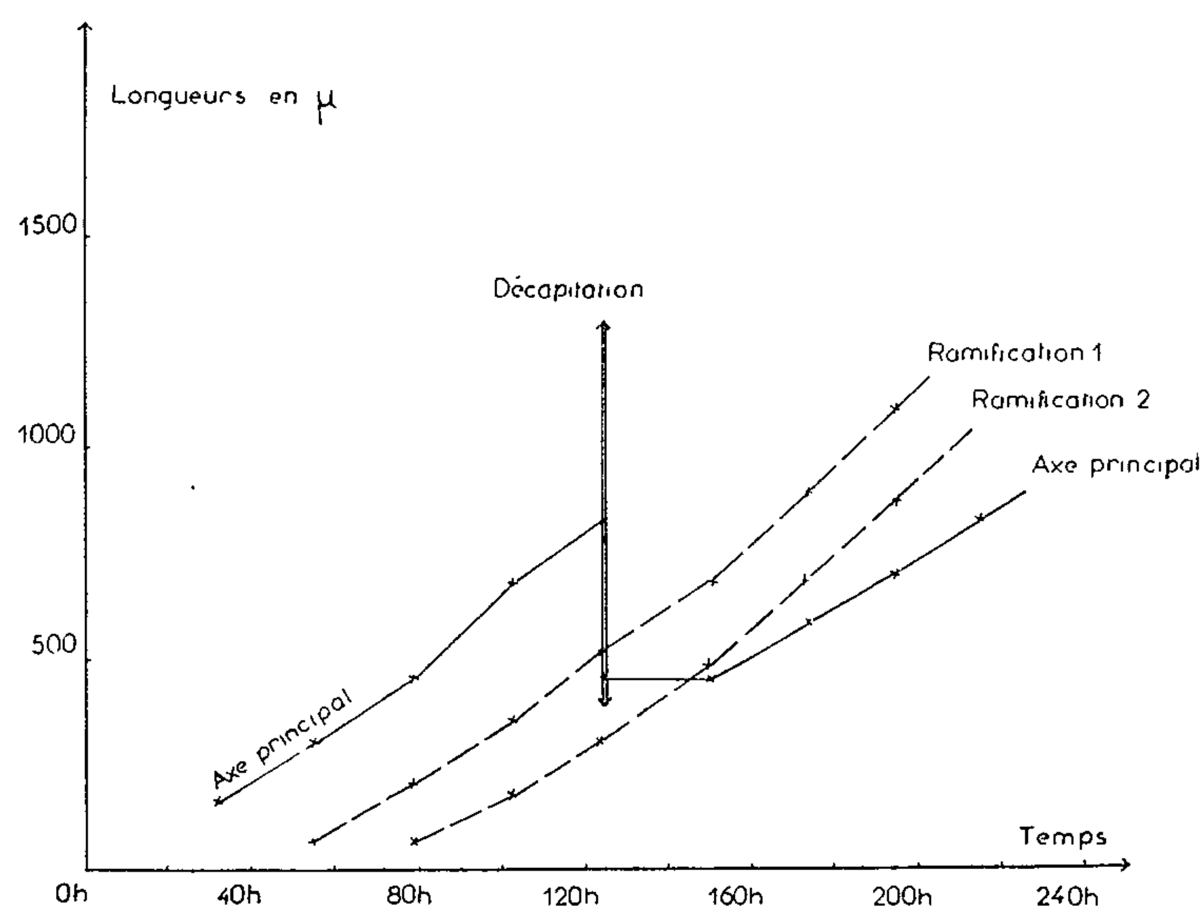


Fig. 2. — Protonéma de *Funaria hygrometrica* :
la décapitation de l'axe principal n'agit pas sur la croissance des ramifications.

3° soit à la fois, une ou deux ramifications à allongement rapide, et deux ou trois ébauches apparemment inhibées.

c. L'apex dominant peut arrêter spontanément sa croissance (développement sympodial). Cette substitution est souvent suivie de l'apparition

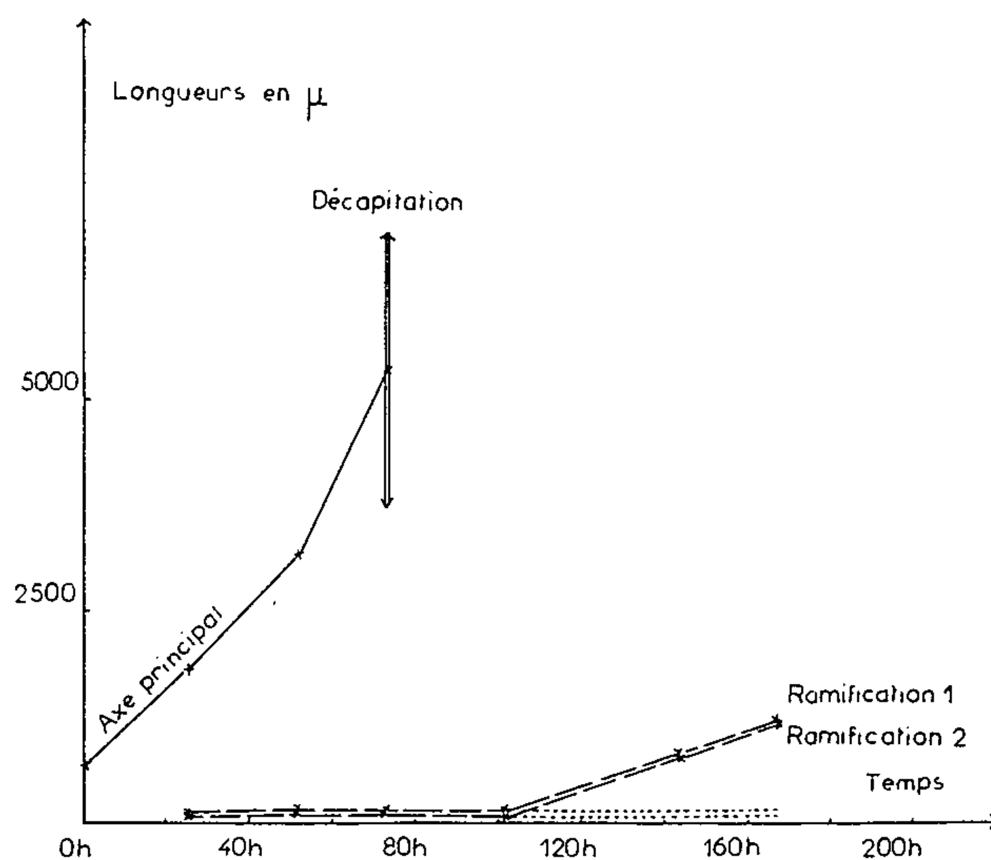


Fig. 3. — Protonéma de *Funaria hygrometrica* :
effet de la décapitation d'un axe dominant sur la croissance des ramifications.

de rameaux supplémentaires. Mais il est possible aussi qu'il n'y ait pas de régénération latérale; après avortement naturel du sommet, seules les ramifications basitones assurent le développement.

d. Des décapitations expérimentales ont été faites. 40 h environ après l'opération, un axe nouveau régénère comme après une décapitation naturelle. Le régénérat prend naissance au-dessous de la membrane de cicatrisation.

Les ébauches inhibées reprennent en outre leur développement (*fig.* 3) : la dominance apicale a été levée.

On peut comparer ce comportement à celui de plantes supérieures étiolées : chez ces dernières, l'étiolement renforce la dominance apicale. Sur le protonéma de Funaire, il la fait apparaître.

Toutefois, il faudra expliquer l'hétérogénéité morphologique des germinations de spores à l'obscurité. Dans 44 % des cas environ, elles présentent des rameaux latéraux, toujours localisés près de la spore, sur une distance représentant le quart de la longueur totale du filament âgé de 8 jours. On peut peut-être expliquer ce phénomène par l'existence des réserves de la spore, capables de s'opposer à la dominance apicale [Champagnat et Dalzon ([5])]. En effet, une bouture d'axe nu, après un deuxième repiquage sur un nouveau milieu, continue à s'allonger sans jamais se ramifier.

Nous ne sommes pas parvenue à prolonger cet effet spore en enrichissant le milieu par apport des acides aminés de la caséine, de malt, d'extrait de levure, d'asparagine, de vitamines, d'auxine ou de kinétine.

(*) Séance du 1er février 1965.

([1]) J. P. Larpent, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2574.
([2]) L. Kofler, *Rev. Bryol. Lichén.*, 28, nos 1-2, p. 1.
([3]) J. P. Larpent, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1137.
([4]) E. Pringsheim et O. Pringsheim, *Jb. Wiss. Bot.*, 82, 1935, p. 311.
([5]) P. Champagnat et M. Dalzon, *Rev. de Cytol. et Biol. végét.*, 19, 1958, p. 373.

(*Laboratoire de Physiologie végétale,*
4-6, *rue Ledru, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influence de la température sur le taux et la vitesse de germination des graines de Pommier* (Pirus malus *L.*). *Mécanisme possible de l'inhibition tégumentaire.* Note (*) de M. **Daniel Côme**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Les graines de Pommier qui subissent leur post-maturation au sein des fruits acquièrent une inhibition d'origine tégumentaire d'autant plus intense que la température de traitement des fruits et la température de germination des graines sont plus élevées. Cette inhibition serait due à la présence, au sein des téguments, de substances phénoliques capables de fixer une partie au moins de l'oxygène qui traverse ces téguments, réduisant ainsi l'apport d'oxygène à l'embryon.

Les graines de Pommier renferment, à la récolte des fruits, des embryons dormants dont la germination normale exige un traitement préalable au froid humide. Lorsque les graines subissent ce traitement au sein des fruits, il se superpose à la levée de dormance embryonnaire l'apparition d'une inhibition d'origine tégumentaire ([1]).

Très vite, nous avons constaté que la température à laquelle étaient effectués les essais de germination avait une influence considérable sur les résultats obtenus. Nous nous sommes donc proposé d'étudier l'influence de la température sur la germination de graines prélevées dans des pommes de la variété Stayman Winesap ayant séjourné pendant 4 mois à 0, à 4 ou 12°C.

TECHNIQUE. — Les graines sont ensemencées en boîtes de Pétri, sur du coton humide, et mises à germer à 10, 16 et 22°C. Les essais portent sur des lots de 50 graines et sont répétés trois fois.

Nous avons chaque fois comparé la germination des graines intactes et celle des embryons nus. Nous considérons qu'une graine est germée, lorsque la radicule a percé les téguments ou, s'il s'agit d'un embryon, quand la radicule s'est visiblement allongée.

RÉSULTATS. — *a. Embryons nus* (*fig.* 1 B). — Ils germent très vite lorsqu'ils ne sont plus du tout dormants, et leur vitesse de germination est d'autant plus grande que la température est plus élevée. Ils germent même en l'absence de traitement préalable par le froid (fruits à 12°C) parce que, dans la variété considérée, ils sont peu dormants; toutefois, les plantules auxquelles ils donnent naissance dans ces conditions, sont souvent anormales.

b. Graines intactes (*fig.* 1 A). — Pour une même température de post-maturation des graines, les taux maximaux de germination diminuent lorsque la température de germination augmente. Pour une même température de germination, ces taux diminuent lorsque la température de traitement des fruits s'élève.

D'autre part, quelles que soient la température de traitement des fruits et la température de germination, les graines intactes germent beaucoup plus lentement que les embryons correspondants.

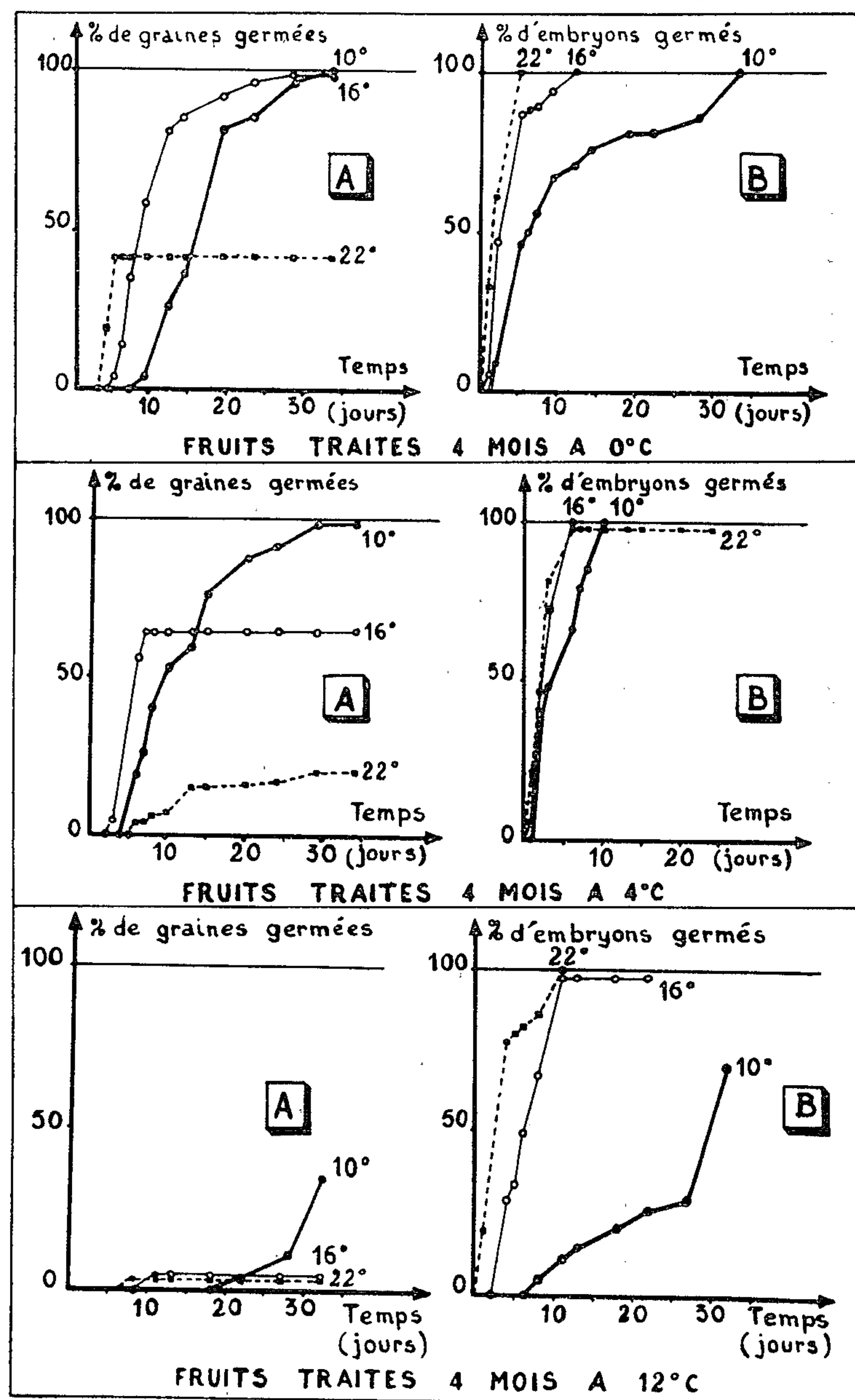


Fig. 1. — Pourcentages de graines (A) et d'embryons (B) germés, en fonction du temps de séjour au germoir aux températures de 10, 16 et 22°C.

Ces faits mettent donc bien en évidence le rôle inhibiteur des téguments et montrent que cette inhibition est d'autant plus intense que la température de post-maturation et la température de germination des graines sont plus élevées.

MÉCANISME POSSIBLE DE L'INHIBITION TÉGUMENTAIRE. INTERPRÉTATION DE L'INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LA GERMINATION. — Les facteurs qui déterminent le maintien de la dormance des graines sont très incomplètement connus. On n'accepte pas toujours le rôle joué par les inhibiteurs bien que leur présence dans les graines soit bien connue [Evenari (6)].

Certains faits d'observation et de nombreux faits expérimentaux tendent à démontrer que les téguments des graines de Pommier inhibent la germination des embryons qu'elles renferment, en empêchant l'oxygène d'atteindre ces embryons en quantité suffisante.

1° L'inhibition tégumentaire est liée à la présence du péricarpe autour des graines (5); elle fait penser aux « blastokolines » de Köckemann (7).

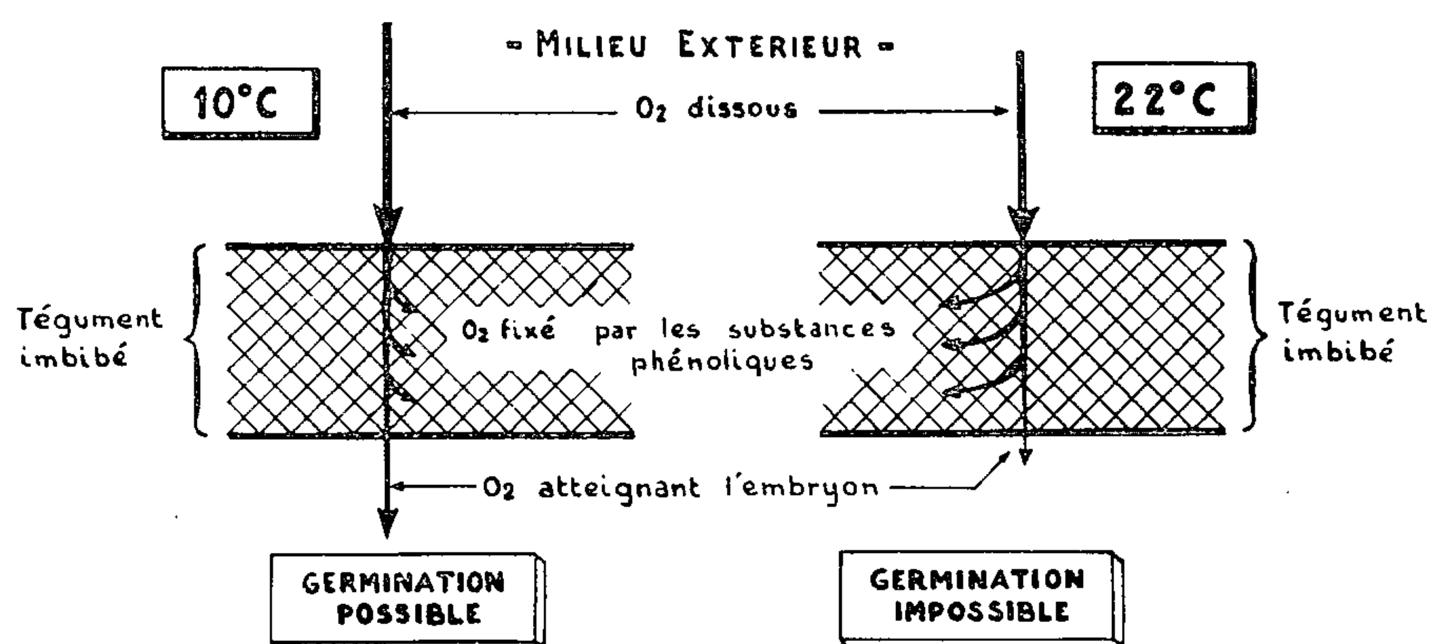


Fig. 2. — Schéma d'interprétation de l'influence de la température sur l'intensité de l'inhibition tégumentaire de germination des graines de Pommier.

Or, tous nos essais de mise en évidence de substances tégumentaires capables d'empêcher la germination des embryons de pommier ont abouti à des échecs.

2° Des extraits tégumentaires aqueux brunissent rapidement à l'air, surtout en milieu alcalin. Des extraits tégumentaires alcooliques ne brunissent pas. Cela fait penser à l'oxydation enzymatique de substances phénoliques et rappelle le brunissement des jus de fruits [Bogdanski (2)].

3° Par chromatographie sur papier, nous avons mis en évidence l'existence de substances phénoliques dans les téguments, et en particulier d'acide chlorogénique.

4° Des mesures faites à l'aide de l'appareil de Warburg nous ont montré que les téguments étudiés sont le siège de phénomènes d'oxydation d'autant plus intenses que la température est plus élevée. Un gramme de téguments frais, représentant une trentaine d'enveloppes, absorbe 40 à 60 mm^3 d'oxygène en 1 h à 25°C.

5° Nous savons d'autre part [(3), (4)] que l'oxygène ne peut traverser une enveloppe séminale imbibée que par dissolution dans l'eau d'imbibition, ce qui limite fortement la diffusion de l'oxygène vers l'embryon.

Nous pensons donc qu'un facteur important de l'inhibition tégumentaire est l'absorption, par les substances phénoliques tégumentaires, d'une partie au moins de l'oxygène qui pénètre par dissolution dans les téguments imbibés. L'embryon ne recevant pas suffisamment d'oxygène est alors incapable de germer.

Le rôle inhibiteur des acides phénoliques a été signalé par Akkerman et Veldstra (1) et par Varga (8).

Pour qu'une graine germe, il faut que la quantité d'oxygène qui se dissout dans les téguments imbibés soit supérieure à celle qui est prélevée par les substances phénoliques. Or, nous savons que la solubilité de l'oxygène dans l'eau diminue lorsque la température s'élève, alors que, dans ces conditions, les oxydations tégumentaires sont très nettement favorisées. Ces deux facteurs, solubilité de l'oxygène et oxydations tégumentaires, jouent donc dans le même sens pour limiter l'apport d'oxygène à l'embryon. On voit ainsi comment la température peut intervenir pour inhiber la germination de la graine. Une schématisation du phénomène est fournie par la figure 2.

Le fait que, pour une même température de germination, l'inhibition tégumentaire soit plus intense lorsque les fruits séjournent à température plus élevée, ne peut s'expliquer que par l'augmentation du pouvoir de fixation de l'oxygène par les téguments séminaux. Il s'agit peut-être d'une synthèse plus intense de phénols tégumentaires au sein des fruits à température plus élevée.

Conclusion. — Les enveloppes des graines de Pommier ayant subi leur post-maturation au sein des fruits, inhibent la germination des embryons qu'elles renferment. Les phénols tégumentaires jouent vraisemblablement un rôle important dans cette inhibition. La détermination quantitative de l'oxygène qui traverse un tégument imbibé permettra sans doute d'apporter des renseignements supplémentaires. Une telle mesure est actuellement possible grâce à une technique que nous venons de mettre au point.

(*) Séance du 25 janvier 1965.

(1) A. M. Akkerman et H. Veldstra, *Rec. Trav. Chim.*, 66, 1947, p. 411-412.
(2) C. Bogdanski, Thèse d'Université, Paris, 1950.
(3) D. Côme, *Journ. Rech. C. N. R. S.*, 59, 1962, p. 187-194.
(4) D. Côme, *Rev. Gen. Bot.*, 69, 1962, p. 563-573.
(5) D. Côme, *XVIth Intern. Horticult. Cong.*, Bruxelles, 3, 1962, p. 11-17.
(6) M. Evenari, *Bot. Rev.*, 15, 1949, p. 153-194.
(7) A. Köckemann, *Ber. d. Deutsch. Bot. Ges.*, 52, 1934, p. 523-526.
(8) M. Varga, *Acta Biol. Hung.*, 8, 1958, p. 39-47.

(Laboratoire de Biologie végétale, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action des sucres et de l'acide gibbérellique sur la floraison d'épillets isolés de* Lolium italicum *L.* Note (*) de M. **Jean Schaeverbeke**, présentée par M. Roger Gautheret.

L'acide gibbérellique est capable de modifier le rythme quotidien de l'anthèse d'épillets isolés du *Lolium italicum*, tandis que les sucres n'exercent aucune action.

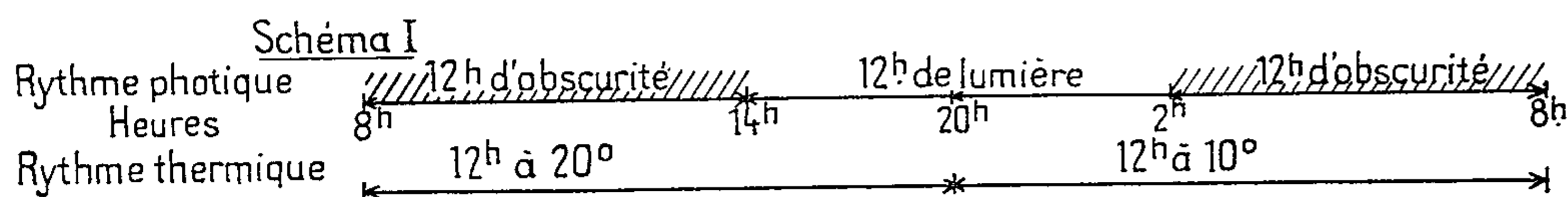
Nous avons signalé précédemment (1) le rôle de facteurs physiques sur la floraison de *Lolium italicum* : suivant les conditions dans lesquelles sont placées les plantes, la lumière ou des alternances nycthémérales de température sont capables de déclencher la floraison après un temps de latence de 2 à 5 h suivant les cas. Nous avons par ailleurs établi qu'au moment de l'anthèse, la teneur en hexoses augmente considérablement dans les filets staminaux (2) et qu'il existe dans ces organes une substance dont l'action biologique est celle des gibbérellines (3).

Nous nous sommes alors demandé s'il existe une relation entre la présence de ces substances dans les filets et le déclenchement de l'anthèse. Nous avons placé des épillets du *Lolium italicum* dans des conditions de température et de lumière déterminant un rythme de floraison bien défini et recherché si les sucres ou l'acide gibbérellique sont capables de modifier ce rythme.

Les hexoses présents en quantité importante dans les filets au moment de l'anthèse pourraient provenir directement de la photosynthèse et provoquer le déclenchement de la floraison. Pour vérifier cette hypothèse nous avons comparé le rythme et « l'intensité de la floraison » (4) d'épillets placés les uns en présence, les autres en l'absence d'une solution sucrée (glucose ou saccharose à 2 %) dans des conditions définies de température et de lumière.

1. Si l'on place des épillets pendant 12 h à la lumière à une température de 20°C puis 12 h à l'obscurité à une température de 10°C, la « floraison maximale » (5) se produit de 3 à 5 h après la mise à la lumière, que le milieu où se trouvent les épillets contienne ou non du sucre.

2. La photopériode a été alors décalée de 6 h par rapport à la thermopériode (schéma I).



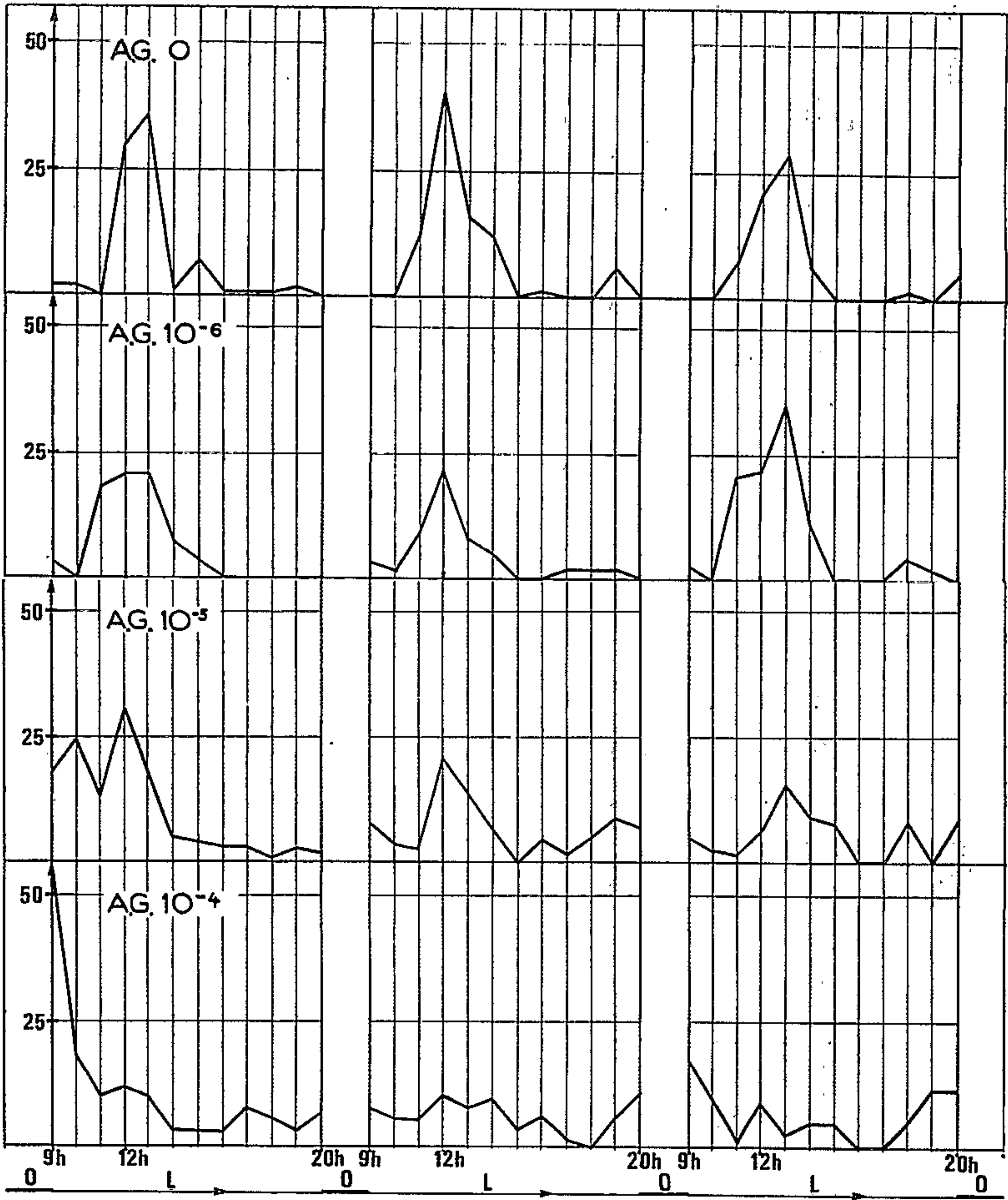
Dans ces conditions nous savons qu'en présence de glucose la floraison aura lieu entre 11 et 13 h, c'est-à-dire vers la fin de la nyctipériode (1). Si l'afflux de sucres provenant d'une photosynthèse immédiate est respon-

sable du rythme de la floraison, le décalage de la photopériode doit entraîner un décalage de l'anthèse lorsque les épillets ne sont pas mis en présence d'un milieu glucosé. Le tableau I résume les résultats obtenus.

TABLEAU I.

	A. Nombre de fleurs épanouies pendant la phase obscure à 20°C (avant 14 h).	B. Nombre de fleurs épanouies pendant la phase lumineuse à 20°C (après 14 h).	A + B. Total.
Lot 1 (avec glucose)..........	212 (86 % du total A + B)	34 (14 %)	246
Lot 2 (sans glucose)..........	163 (89 % du total A + B)	21 (11 %)	184

Le pourcentage de fleurs épanouies à l'obscurité ne diffère pas significativement dans les deux lots. Les deux séries d'épillets étudiés étant tout à fait comparables, on peut conclure que l'absence de sucre réduit



Action de l'acide gibbérellique (A. G.)
sur le rythme quotidien de floraison d'épillets isolés de *Lolium italicum*.
En abscisse : temps; en ordonnée : nombre de fleurs épanouies.

sensiblement la floraison mais ne semble pas entraîner de modifications du rythme de l'anthèse.

3. A l'obscurité totale, l'adjonction de sucre au milieu de culture est nécessaire pour le déroulement normal de la floraison. En l'absence de sucre, l'élongation des filets et l'hypertrophie des lodicules sont très réduites.

Nous pouvons en conclure que la photosynthèse intervient de façon indirecte puisque la présence de sucre est nécessaire, mais n'est pas la cause du rythme de l'anthèse.

Nous avons alors étudié l'action de l'acide gibbérellique (A. G.). Afin d'éviter l'inconvénient d'une insuffisance nutritive, les épillets ont été placés en présence d'une solution glucosée à 2 %. Les courbes représentent les résultats obtenus en maintenant des épillets en présence d'A. G., O (témoin), 10^{-6}, 10^{-5} et 10^{-4} g/ml et en les soumettant aux conditions photothermopériodiques suivantes : lumière de 9 à 20 h et température de 20°C; obscurité de 20 à 9 h et température de 10°C. Nous savons que l'A. G. ne détermine qu'une élongation lente des filets staminaux isolés de la plante [6]. Par contre, s'il est appliqué sur des épillets entiers, il est capable de déclencher une floraison en tous points comparable à l'anthèse naturelle, à partir d'une concentration de 3.10^{-6} g/ml. Aux concentrations actives, l'A. G. provoque :

1. Une perturbation du rythme quotidien de la floraison. Les courbes nous montrent qu'en présence d'A. G. à la concentration de 10^{-4} g/ml, la floraison est abondante au cours du premier cycle, dès que les épillets sont soumis à la température favorable de 20°C. Au cours des cycles suivants, on observe des floraisons se produisant à des heures quelconques de la journée, sans suivre de rythme défini. A la concentration de 10^{-5} g/ml, le rythme de la floraison est moins modifié. A la concentration de 10^{-6} g/ml, on observe un rythme de floraison comparable à celui des épillets témoins (la floraison maximale a lieu 3 à 4 h après la mise à la lumière). L'A. G. est inactif à cette concentration.

2. Une maturation accélérée des fleurs : à la fin du premier cycle.

L'essai qui a permis de tracer les courbes a donné les résultats indiqués sur le tableau II.

TABLEAU II.

Nombre de fleurs épanouies en fonction de la concentration d'A. G.

A. G. (g/ml).	Nombre de fleurs épanouies.	% par rapport au témoin.
0	80	100
10^{-6}	78	97
10^{-5}	126	158
10^{-4}	149	186

3. L'A. G. n'entraîne pas d'augmentation de la longueur finale des filets staminaux et ne modifie pas la vitesse de leur élongation.

Les résultats obtenus nous montrent que l'A. G. est capable de modifier le rythme quotidien de l'anthèse du *Lolium italicum*, tandis que les sucres n'ont aucune action sur ce rythme. Nous avons signalé dans une publication précédente ([1]) qu'on pouvait distinguer trois phases dans la réalisation de l'anthèse : une phase de maturation (activée par une température élevée), une phase de déclenchement (sous la dépendance de la température ou de la lumière), une phase de déroulement (peu sensible à l'action des conditions du milieu). Nous voyons que l'A. G. est capable d'agir sur les deux premières phases : il accélère la maturation et surtout stimule le déclenchement. Ces résultats permettent de supposer qu'une gibbérelline est responsable du rythme quotidien de l'anthèse.

Deux problèmes demeurent posés à la suite de ces observations :

1. Y-a-t-il une relation entre l'augmentation du taux d'hexoses observée dans les filets au moment de l'anthèse et la présence d'une gibbérelline ? Dans ce cas, l'A. G. pourrait favoriser soit la décomposition de glucides de masse moléculaire élevée, soit l'afflux de sucres vers les filets au moment de l'anthèse.

2. Le rythme quotidien de la floraison, perturbé par l'adjonction d'A. G. au milieu de culture, fait penser à des variations quotidiennes du taux de gibbérelline en relation avec le thermopériodisme et le photopériodisme.

(*) Séance du 25 janvier 1965.

([1]) *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1474.

([2]) *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4118.

([3]) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1351.

([4]) Nous appelons « intensité de la floraison » le nombre total de fleurs épanouies dans un temps donné.

([5]) On appelle « floraison maximale », le nombre maximal de fleurs épanouies.

([6]) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1176.

(*Laboratoire de Biologie végétale S. P. C. N.*,
12, *rue Cuvier*, *Paris*, 5e.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Mise en évidence, dans les graines de* Catalpa bignonioides *Walt., d'une transaminase catalysant la formation d'acide aminomalonique à partir d'acide mésoxalique.* Note (*) de MM. **Fernand Vedel** et **Yves Guitton**, présentée par M. Roger Gautheret.

A 40° et à pH 8, une préparation de graines de *Catalpa bignonioides* catalyse, *in vitro*, le transfert du groupe amino de l'acide glutamique à l'acide mésoxalique et conduit à la formation d'acide aminomalonique. L'existence de cette réaction, mentionnée pour la première fois dans le règne végétal, est affirmée à la fois par la mise en évidence de la disparition des produits initiaux et la caractérisation des produits néoformés. L'enzyme, présente dans les graines, est absente des jeunes plantules.

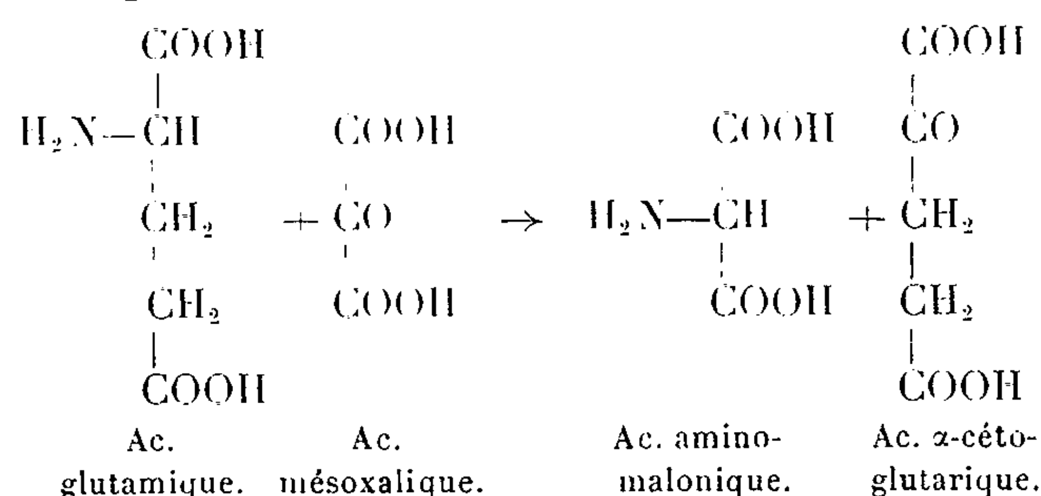
Dans une Note précédente [1], l'un de nous a signalé que chez *Pinus pinea* L., l'acide mésoxalique pouvait participer à des réactions de transamination. Mais, alors qu'on était en droit de s'attendre à la formation d'acide aminomalonique, il apparaissait du glycocolle. Deux hypothèses pouvaient être envisagées pour expliquer ce phénomène :

— soit une décarboxylation préalable de l'acide mésoxalique en acide glyoxylique, lequel donnerait du glycocolle par transamination;

— soit une formation d'acide aminomalonique suivie d'une décarboxylation de ce composé en glycocolle.

Si la transamination conduisant de l'acide glyoxylique au glycocolle est très largement répandue chez les Végétaux, la décarboxylation de l'acide mésoxalique sous l'action de préparations végétales ne se produit que pour des valeurs du pH voisines de 3 [2]. La seconde hypothèse peut donc paraître plus vraisemblable, bien qu'on ne connaisse pas chez les Végétaux de transaminase catalysant la transformation d'acide mésoxalique en acide aminomalonique et que la décarboxylase de l'acide aminomalonique, découverte par Shimura, Nagayama et Kikuchi [3] en 1956, n'ait été, jusqu'ici, signalée que dans les glandes du Ver à soie et dans le foie de Rat.

L'étude des réactions de transamination chez *Catalpa bignonioides* permet de montrer qu'il existe chez les Végétaux un système enzymatique capable de catalyser la biosynthèse de l'acide aminomalonique à partir de l'acide mésoxalique selon le schéma :



....

L'existence de cette réaction, dans les tissus animaux, démontrée pour la première fois par Braunstein ([4]), a été signalée ensuite par Cohen dans le muscle de Pigeon ([5]) et par Green, Leloir et Nocito ([6]) dans le cœur de Porc. Ces différents auteurs ne basent, en fait, leurs affirmations que sur la mise en évidence de la disparition de l'acide glutamique fourni comme donneur de groupement aminé. Dans le cas des expériences réalisées sur les graines de *Catalpa bignonioides*, il a été possible de suivre l'évolution des quatre composés qui participent à la réaction.

Matériel végétal et protocole expérimental. — Les graines de *Catalpa*, débarrassées de leur tégument et séchées sur sulfate de calcium, à la température ordinaire, sont réduites en poudre. C'est cette poudre qui est utilisée comme source d'enzyme.

Les essais sont effectués, en tampon phosphate de Clark et Lubs, à pH 8,0. Les milieux renfermant 100 μ moles d'acide mésoxalique sous forme de son sel de sodium, 100 μ moles d'acide glutamique, 50 mg de matériel végétal et 4 ml de tampon, sont placés au thermostat, à 40°, pendant des temps variables.

Résultats. — Les analyses par chromatographie sur papier effectuées à la suite de ces essais montrent que l'acide glutamique disparaît progressivement et qu'il apparaît un nouvel acide aminé. Ce phénomène ne se produit ni en absence d'acide mésoxalique, ni en présence de matériel végétal dénaturé par la chaleur. Le pyridoxal phosphate n'est pas nécessaire pour que se produise la réaction.

Caractérisation de l'acide aminomalonique en présence d'acide glutamique. — La formation d'acide aminomalonique ainsi que la disparition de l'acide glutamique sont suivies par l'analyse d'une partie aliquote du milieu réactionnel sur les colonnes échangeuses d'ions de l' « Amino-acid Analyzer » de Beckman. On constate, d'une part, la diminution du pic d'élution de l'acide glutamique et, d'autre part, l'apparition d'un pic correspondant à un nouvel acide aminé (*fig.* 1 et 2). Celui-ci peut être

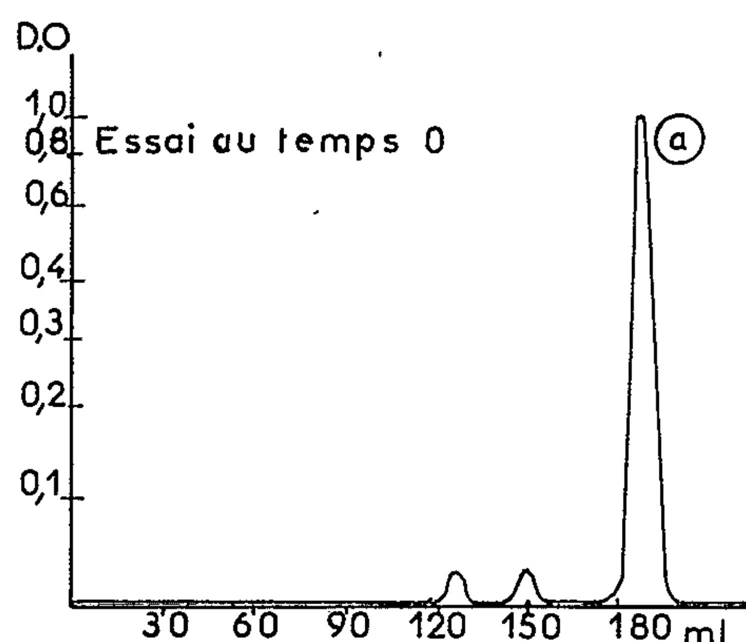


Fig. 1.

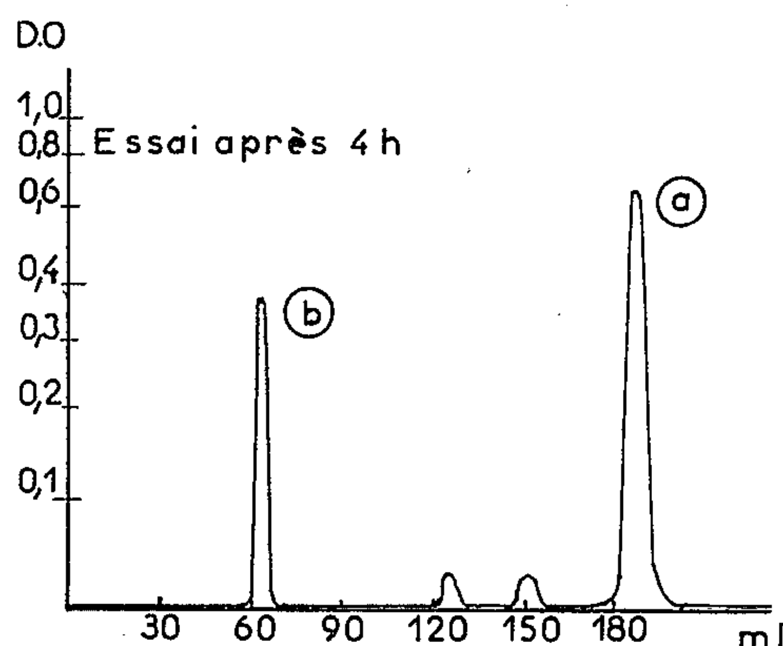


Fig. 2.

Fig. 1 et 2. — Courbes d'élution enregistrées à l' « Amino-acid Analyzer » de Beckman. *a*, Acide glutamique; *b*, Acide aminomalonique.

défini par sa position sur la courbe d'élution : il apparaît après passage de 62,5 ml de tampon citrate de pH 3,25 sur la colonne de Dowex 50 de 150 cm maintenue à 50°C; le débit étant égal à 30 ml/h.

Ce pic présente les mêmes caractéristiques que celui obtenu à partir d'une solution témoin d'acide aminomalonique. Toutefois, le dosage de ce composé n'a pas été effectué en raison des impuretés contenues dans l'échantillon d'acide aminomalonique utilisé ([7]) et représentées, entre autres, par de l'acide aspartique et du glycocolle.

Caractérisation de l'acide α-cétoglutarique en présence d'acide mésoxalique. — *a. Par l'intermédiaire des 2.4-dinitrophénylhydrazones.* — A une partie aliquote du milieu réactionnel, on ajoute 2 vol de 2.4-dinitrophénylhydrazine à 0,2 % dans l'alcool chlorhydrique; on laisse réagir 30 mn à 40°C; on sépare ensuite les 2.4-dinitrophénylhydrazones, par chromatographie ascendante sur papier dans le solvant butanol-éthanol-ammoniaque 0,5 N (70 : 10 : 20, en vol.). Après séchage, le chromatogramme est traité par solution de soude alcoolique. La 2.4-dinitrophénylhydrazone de l'acide α-cétoglutarique se révèle en jaune verdâtre et celle de l'acide mésoxalique en brun.

b. Par l'intermédiaire des phénylhydrazones. — Sur une partie aliquote du milieu réactionnel, on fait réagir la phénylhydrazine en solution aqueuse, à pH 3, suivant la méthode décrite par Durand ([8]). On effectue, après dilution convenable, la lecture au spectrophotomètre de Jobin et Yvon. Les densités optiques d'une solution, au temps 0 (E) et après 4 h de réaction (E_1) figurent dans le tableau ci-dessous.

Longueur d'onde (mμ).	Densités optiques × 10^3.			
	E.	E_1.	Δ.	T.
365	760	680	— 80	-
360	800	730	— 70	-
355	815	760	— 55	-
350	800	770	— 30	-
345	745	750	+ 5	90
340	675	710	+ 35	110
335	590	660	+ 70	124
330	500	590	+ 90	133
325	410	530	+120	135
320	320	440	+120	134
315	245	360	+115	120
310	185	292	+107	105
305	138	230	+ 92	88
300	115	190	+ 75	75

Le maximum d'absorption de la phénylhydrazone mésoxalique se situe à 355 mμ et celui de la phénylhydrazone de l'acide α-cétoglutarique à 320-325 mμ. La différence Δ des densités optiques montre une dimi-

nution dans la zone d'absorption maximale de la phénylhydrazone mésoxalique et une augmentation dans la zone d'absorption de la phénylhydrazone de l'acide α-cétoglutarique. Cette augmentation se traduit par un spectre analogue à celui d'une solution témoin de phénylhydrazone d'acide α-cétoglutarique (T).

Ainsi, les graines de *Catalpa bignonioides* possèdent la propriété de catalyser la transformation de l'acide mésoxalique en acide aminomalonique. L'étude de l'évolution de cette activité enzymatique, au cours des premiers stades du développement du végétal, révèle que cette activité persiste au cours de l'imbibition des graines, mais fait défaut aux jeunes plantules.

(*) Séance du 1er février 1965.

(1) Y. GUITTON, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2583.
(2) G. BRUNEL-CAPELLE, *Thèse Doctorat Sc. nat.*, Paris, 1955.
(3) K. SHIMURA, H. NAGAYAMA et A. KIKUCHI, *Nature*, 177, 1956, p. 935.
(4) A. E. BRAUNSTEIN, *Enzymologia*, 7, 1939, p. 25.
(5) P. P. COHEN, *Biochem. J.*, 33, 1939, p. 1478.
(6) D. E. GREEN, L. F. LELOIR et V. NOCITO, *J. Biol. Chem.*, 161, 1945, p. 559.
(7) Provenance Delta Chemical Works.
(8) G. DURAND, *Physiol. Végét.*, 1, 1963, p. 95.

(*Centre de Physiologie végétale, Faculté des Sciences, 118, route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *De la sécrétion visqueuse de* Lychnis Viscaria *L.* Note (*) de Mmes **Lucienne Kientzler** et **Anne-Marie Thiebaud**, présentée par M. Roger Gautheret.

L'importance de la sécrétion visqueuse exsudée par la tige de *Lychnis Viscaria* L., au niveau supérieur des entre-nœuds, nous a amenées à rechercher l'origine de cette substance, son mécanisme d'excrétion et à préciser sa nature chimique.

L'observation de coupes réalisées dans les zones épidermiques des manchons sécréteurs, à différents stades de différenciation, a mis en évidence la présence de nombreuses cellules sécrétrices, s'individualisant aux dépens des cellules épidermiques de la tige, et dont le contenu cytoplasmique, ainsi que l'exsudat, se colorent intensément d'une part avec les réactifs des gommes pectosiques, et d'autre part avec les réactifs des résines ([1]). Ceci permet de supposer que la substance sécrétée du type gomme-résine, est un produit d'élaboration du cytoplasme, et ne résulte pas d'une modification secondaire des membranes.

Des colorations nucléaires à l'acéto-orcéine montrent qu'à tous les stades les cellules sécrétrices possèdent un noyau particulièrement volumineux traduisant une activité cellulaire intense en rapport avec l'origine cytoplasmique de cette substance expulsée à l'extérieur par diffusion au travers de la membrane.

L'étude cytologique ayant précisé la nature mixte de la sécrétion, nous avons isolé les deux composants.

La *résine* a été extraite par épuisement des entre-nœuds visqueux par l'alcool éthylique à 95°, après élimination des tannins et de la gomme par solubilisation à l'eau. La phase alcoolique concentrée, débarrassée par l'éther de pétrole des pigments chlorophylliens, abandonne par évaporation une substance résineuse de couleur brun clair; 26 mg de résine ont été isolés représentant 0,70 % du poids de la substance sèche des parties sécrétrices.

La *gomme* a été solubilisée par un épuisement à l'eau des parties visqueuses des entre-nœuds, succédant à un épuisement alcoolique préalable solubilisant en particulier, la résine et les tannins. Après concentration de l'extrait aqueux sous pression réduite, la gomme précipitée par addition d'un mélange d'alcool éthylique et d'éther sulfurique acidifié ([2]) est purifiée par redissolution dans l'eau bouillante et précipitation dans le mélange éther-alcool. Nous avons isolé 20 mg de gomme; ce poids représente 0,60 % du poids sec des entre-nœuds visqueux; gomme et résine sont donc présentes dans des proportions sensiblement identiques.

Ses divers constituants ont été recherchés par la méthode chromatographique après une hydrolyse acide de sa solution aqueuse. L'analyse

des chromatogrammes unidimensionnels, réalisés sur papier Wathmann n° 1, développés dans un mélange : pyridine, butanol, eau (4/3/2) révélés à la para-anisidine phosphate et à l'acide phtalique, a permis d'identifier *les acides uroniques*, *le glucose*, *le xylose*, *le ribose* et *le rhamnose* (¹). Des chromatogrammes témoins réalisés à partir de solution de sucres témoins nous ont permis de vérifier ces déterminations. Un sucre, se révélant à l'acide phtalique sous forme d'une tache colorée en rose, R_f très grand, n'a pu être déterminé. Nous avons pensé qu'il s'agissait d'un aldopentose.

Ces résultats confirment et complètent les travaux de Valentin cités par Wehmer (⁴) qui mettent en évidence le glucose et le xylose dans les produits d'hydrolyse de la gomme de *Lychnis Viscaria* L.

(*) Séance du 1er février 1965.

(¹) J. BLOCK, L. DURRUM et G. ZWEIG, *A. manual of paper chromatography and paper electrophoresis*, Academie Press INC, New-York, 1955.

(²) A. BRUNEL, *Traité pratique de Chimie végétale*, Tourcoing, 3, 1949, p. 166.

(³) P. DOP et A. GAUTIÉ, *Manuel de Techniques botaniques*, Paris, 1928.

(⁴) C. WEHMER, *Die pflanzenstoffe Phanerogamen Ergängungsband*, Jena, 1935, p. 123.

(*Laboratoire de Botanique de la Faculté des Sciences de Nancy.*)

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Deux nouveaux éléments du dimorphisme sexuel chez le Figuier,* Ficus carica *L.* Note (*) de M. **Georges Valdeyron**, transmise par M. Louis Emberger.

1. Le temps qui sépare l'apparition de la feuille, sur le rameau de Figuier domestique, du développement du bourgeon à réceptacle situé à son aisselle, est relativement constant, et de l'ordre de 40 à 50 jours. Cependant, chez le Caprifiguier, les réceptacles d'été se développent tous en même temps, ce qui paraît indiquer que la croissance du rameau empêche ce développement, alors qu'elle ne le fait pas chez le Figuier domestique. L'existence de ce mécanisme pourrait expliquer la tendance du Caprifiguier à reporter au printemps le développement de la plupart de ses bourgeons à réceptacle, ce qui est, évolutivement, favorable.

2. Les ovaires des fleurs (brévistylées) du Caprifiguier paraissent donner moins facilement des graines normales que les ovaires des fleurs (longistylées) du Figuier domestique, lors de fécondations contrôlées. On n'aperçoit pas l'avantage sélectif que cette différence pourrait conférer à l'espèce.

1. Nous avons indiqué, dans notre Note précédente [1], que les caprifiguiers (FC) et les figuiers dits « domestiques » (FD) représentent, en quelque sorte, les formes mâles et femelles de *Ficus carica* L., FD ne portant jamais d'étamines, cependant que les ovaires des réceptacles de FC qui viennent à maturité sont, le plus souvent, parasités par le blastophage.

Nous avons rapporté une observation concernant la différence de fructification entre les deux formes : chez FD, les bourgeons à réceptacles qui naissent, au cours de l'été, à l'aisselle des feuilles du rameau en voie de développement, évoluent souvent en réceptacles dits « d'été » (Dfe) au cours de cette même saison; une telle évolution ne s'observe que beaucoup plus rarement chez FC, dont les réceptacles d'été (Cfe) sont beaucoup moins nombreux : les bourgeons sont, en somme, mis en réserve, pour le printemps suivant, beaucoup plus souvent que chez FD : les réceptacles de printemps sont donc beaucoup plus nombreux chez FC (Cfp) qu'ils ne le sont, généralement, chez FD (Dfp).

Au cours de l'été 1964, nous avons suivi, par des observations et des mesures hebdomadaires, le développement d'une vingtaine de rameaux pour chacun des quatre arbres numérotés FD 1, FC 2, FD 7 et FC 8, situés sur le terrain du C.N.R.S. à Montpellier. Il s'agit, comme la numérotation l'indique, de deux figuiers domestiques et de deux caprifiguiers; ils sont certainement tous issus de semis spontanés.

L'évolution de la végétation a eu lieu de façon très comparable sur les quatre arbres. L'élongation des rameaux a commencé vers le 1er avril, pour se terminer aux alentours du 25 juillet. Les rameaux portaient chacun, en moyenne, une dizaine de feuilles, apparues successivement à des dates s'échelonnant entre les deux précédentes. A l'aisselle de chaque feuille, se forme, comme on le sait, un bourgeon à réceptacle. Les bourgeons à réceptacles situés à l'aisselle des deux ou trois feuilles de la base du rameau ne se sont pas développés, ou sont tombés rapidement, laissant une petite

cicatrice peu visible. Les bourgeons suivants ont évolué en réceptacles, mais, comme on pouvait le prévoir d'après les observations antérieures, beaucoup moins fréquemment chez FC que chez FD : 151 Dfe pour 303 bourgeons de FD et 23 Cfe pour 354 bourgeons de FC observés au total.

Ces chiffres sont tout à fait du même ordre que ceux indiqués précédemment [2] (55 cicatrices ou figues restant sur les arbres pour 135 bourgeons observés sur les FD, contre 14 pour 132 sur les FC).

On constate, d'autre part, que, chez FD, le temps qui sépare l'apparition d'une feuille et le développement en Dfe du bourgeon situé à son aisselle, est assez constant : il est de l'ordre de 40 à 50 jours, de sorte que les graphiques représentant, en fonction du temps, l'apparition des entre-nœuds d'une part, des réceptacles, de l'autre, dessinent, tous deux, des courbes en S à peu près parallèles. Au contraire, les Cfe commencent tous leur développement en même temps : sur les 23 Cfe observés, 10 ont commencé à se développer après la fin de l'élongation des rameaux, soit entre le 25 et le 28 juillet et 6 dans la semaine suivante. Des observations analogues, bien que fragmentaires, ont été faites sur 2 FD et 2 FC dans la région de Saint-Guilhem-le-Désert.

On peut donc penser que, chez FC, il existe, pour empêcher le développement des bourgeons à réceptacles, un mécanisme d'inhibition qui n'existe pas, ou ne fonctionne pas, chez FD. Ce mécanisme serait, au moins partiellement, responsable de la « mise en réserve » des bourgeons à réceptacles pour la formation des Cfp, mise en réserve dont on sait l'avantage sélectif. Les rares Cfe qui se développent correspondent donc, probablement, à des imperfections du mécanisme; ces imperfections sont, naturellement, nécessaires au cycle du blastophage, donc du figuier.

Notons que les Cfe qui ne sont pas tombés ont passé l'hiver sur l'arbre (*mamme*). Nous n'avons pas vu de *mammoni* sur FC 2 et FC 8 en 1964. Il est probable que les *mammoni* se développent dans les mêmes conditions que les Dfe, mais que ce développement est, presque toujours, inhibé.

2. Au cours de la même saison, et avec les mêmes arbres, nous avons procédé, en vue d'étudier le déterminisme génétique du sexe, à des fécondations contrôlées. Nous donnons, ci-dessous, les résultats obtenus avec le pollen de FC 2, les plus complets. Les graines ont été étudiées à raison de 20 dissections par réceptacles. Celles classées « normales » contiennent un embryon capable de germer. Les « demi-normales » ont un embryon

Arbre ♀.	Réceptacles		Graines		
	pollinisés.	mûris.	vides.	demi-normales.	normales.
FD 1	2	0	–	–	–
FD 7	12	4	5	0	35
FC 2	30	21	274	129	17
FC 8	21	10	152	21	27

assez fortement aplati et plus ou moins ridé, ne germant pas. Les « vides » sont analogues aux graines de figues se développant par parthénocarpie.

Les résultats, plus fragmentaires, obtenus avec le pollen de FC 8, confirment les précédents.

Les comptages globaux concernant les FC n'ont probablement pas grande signification par ce que les Cfe étaient, pour certains d'entre eux, uniquement pourvus de graines vides : on ne peut donc pas être sûr que la pollinisation artificielle n'a pas agi, dans une partie des cas, en provoquant un développement parthénocarpique. Il n'en est pas moins vrai que, toutes choses égales, les organes femelles de FC paraissent fonctionner moins régulièrement que ceux de FD. Ajoutons que les graines de FC classées « normales » paraissent germer beaucoup plus difficilement que les graines de même aspect de FD. Contrairement à ce qui se passe pour le premier des deux éléments du dimorphisme signalés ici, on n'aperçoit pas, *a priori*, la finalité évolutive de ces différences.

(*) Séance du 1er février 1965.
(1) G. VALDEYRON, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2896.
(2) *Loc. cit.*

(Centre d'Études phytosociologiques et écologiques, C. N. R. S., Route de Mende, Montpellier, Hérault.)

CYTOLOGIE. — *Nouvelle interprétation de l'ultrastructure du chromosome de certains Péridiniens* (Prorocentrum, Gymnodinium, Amphidinium, Plectodinium *et* Xanthelles *d'Anémones*). Note (*) de M. **Pierre-P. Grassé**, Membre de l'Académie, **André Hollande**, **Jean Cachon** et Mme **Monique Cachon-Enjumet**.

En 1957, indépendamment les uns des autres, Grell et Wolfarth-Bottermann ([1]) d'une part (*Amphidinium elegans*), Grassé et Dragesco ([2]) d'autre part (*Xanthelle d'Anemonia, Gymnodinium sp.*), furent les premiers à décrire l'infrastructure du chromosome des Péridiniens. Giesbrecht ([3]) (*A. elegans*) puis de Haller ([4]) (*A. elegans*) publièrent à leur tour les résultats de leurs recherches, tandis qu'en Algérie, certains d'entre nous étudiaient au même moment *Prorocentrum micans*, *Plectodinium nucleovolvatum* et divers *Gymnodinium* marins.

Les chromosomes de tous ces Péridiniens présentent certaines particularités qu'il convient de rappeler. Ils sont constamment visibles, le stade de repos nucléaire n'étant pas une interphase. Ils ont, soit la forme de V, soit l'apparence de bâtonnets et sont le plus souvent très condensés bien que sans spiralisation majeure, ce qui les rend pratiquement lisses.

La dessiccation a pour effet de rétracter les chromosomes qui s'enroulent en une spirale majeure. Contrairement à l'opinion de Dodge ([5]), celle-ci n'est pas révélée par le traitement mais provoquée par lui. Le diamètre de la spire majeure est en effet supérieur à celui du chromosome initial; on constate également que les chromosomes subissent un raccourcissement notable après dessiccation.

Les chromosomes, bien que fort rapprochés n'entrent jamais en contact; une gangue incolore (matrice ?) d'épaisseur constante les enrobe et les maintient à égale distance les uns des autres. Ils se colorent massivement par les divers colorants histologiques. Après écrasement, dans une solution de carmin acétique ou après un traitement hypotonique, ils se disloquent en une multitude de petits disques qui se succèdent au sein de la matrice. Il se peut que ces disques représentent la coupe optique d'une spirale mineure du chromonema, mais rien ne permet de l'affirmer.

Skoczylas ([6]) puis Stosch ([7]) insistent d'ailleurs sur cette striation transversale du chromosome qui, « en aucune manière, ne paraît pouvoir s'interpréter sous l'angle d'une spiralisation ». En d'autres termes, en microscopie photonique, ces chromosomes présentent *apparemment* une structure périodique qui, semble-t-il, selon nos observations se retrouve dans les chromosomes du Radiolaire *Aulacantha* (*voir* Grell, 1953, *fig.* 32 *b*) ([8]).

C'est cette même structure périodique qui frappe au premier coup d'œil en microscopie électronique. Le chromosome offre alors une succession

de bandes transversales ou légèrement obliques, plus ou moins juxtaposées, et dont l'épaisseur varie en fonction de l'état de contraction de l'organite. Quel que soit le niveau de la coupe, nous observons que les bandes, arrondies sur leurs bords latéraux, sont faites essentiellement de fibrilles recourbées en arceaux, qui sont orientés dans le même sens et emboîtés les uns dans les autres. Sur les bords antérieur et postérieur de la bande, les branches des arceaux convergent en un faisceau fibrillaire

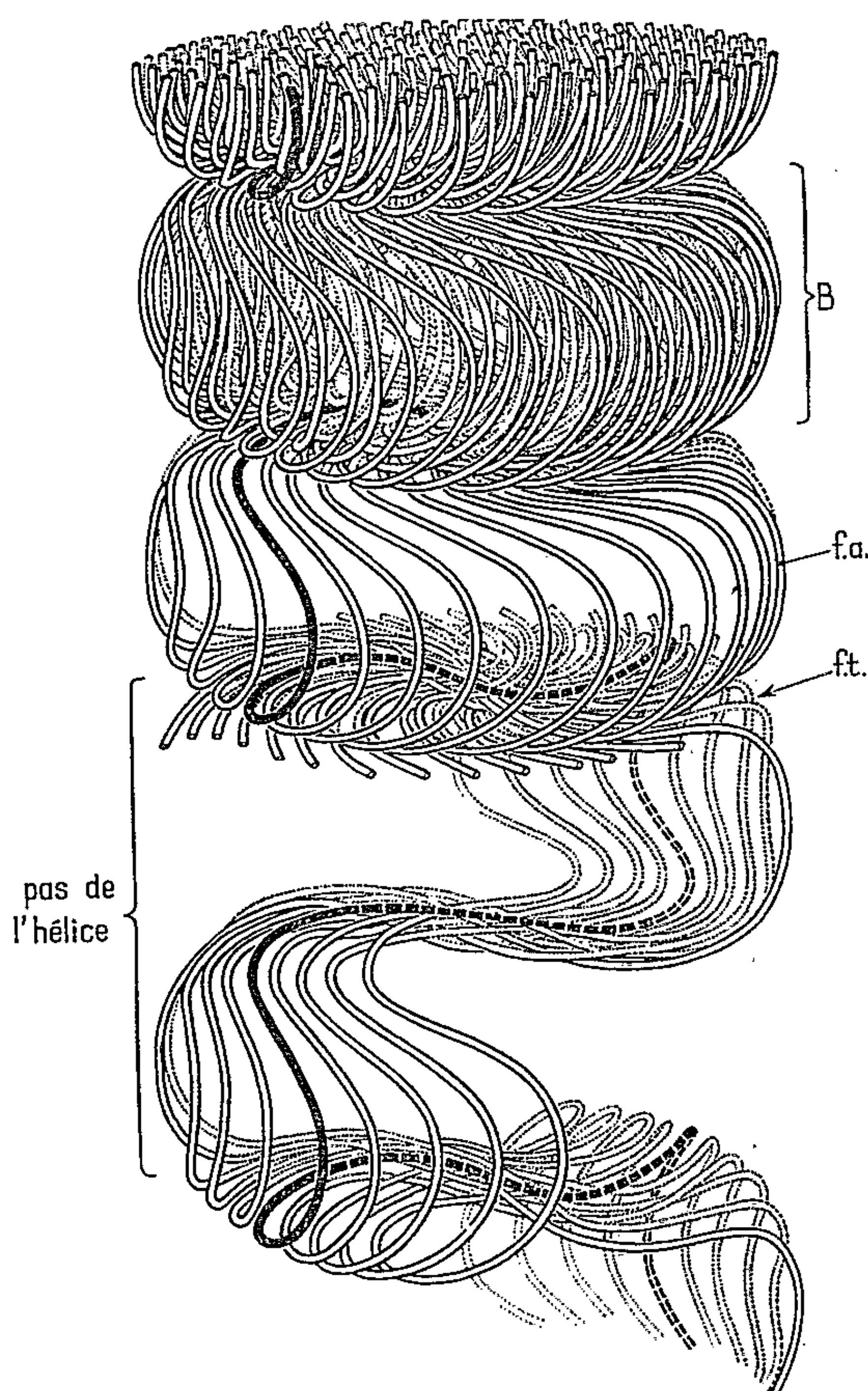


Schéma d'un chromosome de Péridinien, au stade maximal de dissociation des fénofibrilles.
B, bande ou disque du chromosome;
f. a., fibres en arceaux; f. t., faisceau de fibres transversales.

transversal. Du fait de la juxtaposition des bandes, le chromosome présente donc une alternance d'unités constituées, les unes de fibres arquées, les autres de fibres transversales. En réalité, toutes ces fibres sont en continuité, celles des faisceaux transversaux divergeant en éventail (aspect de jet d'eau) pour rejoindre les fibres arquées de deux bandes adjacentes. Ajoutons qu'à l'examen minutieux, les fibrilles, au moins dans quelques cas, présentent une striation oblique qui témoigne peut-être de l'existence d'une très fine spiralisation inframicroscopique.

La structure du chromosome de Péridinien a été diversement interprétée par les auteurs. Résumons leurs opinions.

Grell et Wolfarth-Bottermann ([1]) suggèrent en peu de mots que la striation rubanée périodique et transversale du chromosome (*Bänderung*) pourrait s'expliquer par l'enroulement hélicoïdal périodique des fibrilles longitudinales qui le constituent. Si nous comprenons bien leur pensée, la structure du chromosome serait, quoique superficiellement, assez analogue à celle d'un chromosome géant.

Selon Grassé et Dragesco ([2]) d'une part, Giesbrescht ([3]) d'autre part, l'apparente périodicité du chromosome de Péridinien serait due à l'enroulement hélicoïdal (grande spirale) d'un chromonema. Pour les auteurs français, le chromonema, représenté sur coupes par les faisceaux transversaux, est constitué d'une trentaine de « génofibrilles » parallèles, parfois torsadées entre elles (spire mineure). Il baigne dans une substance interspirale (bandes ou disques) dont l'aspect ponctué ou filamenteux serait provoqué par la fixation. Pour Giesbrecht, en revanche, chaque bande transversale du chromosome (substance interspirale de Grassé) correspondrait à la section du cordon chromonématique; à lui seul, ce dernier formerait le chromosome. Il aurait une structure complexe, et serait constitué, soit d'une seule fibrille décrivant une succession d'hélices coniques (*Kleinschraube*), soit de deux fibrilles décrivant des hélices emboîtées. Giesbrescht explique ainsi que, quelle que soit la coupe, des fibrilles arquées s'observent toujours au niveau des disques. De Haller confirme l'état fibrillaire du chromosome lorsque ce dernier est fixé convenablement. Il décrit différents degrés d'enroulement des fibrilles et indique qu'on peut établir « une série entre les noyaux à enroulement très lâche et ceux dont les spires sont serrées. » Ces derniers donnent une image compacte du chromosome.

Après examen critique de nombreuses photographies, nous croyons qu'aucune des interprétations fournies jusqu'ici ne rend compte d'une façon entièrement satisfaisante de l'infrastructure du chromosome de Péridinien. En effet, s'il existait un chromonema compact hélicoïdalement enroulé, on l'observerait en coupe axiale sous forme de tronçons alternant de part et d'autre de l'axe, que celui-ci soit matérialisé ou non par une lumière. Sur des coupes obliques intéressant de longs segments de chromosome, il ne se présenterait pas toujours sous forme de bandes continues parallèles entre elles; dans la région médiane de la coupe, les bandes à peu près transversales seraient interrompues en leur milieu. Elles seraient entières de part et d'autre de cette région mais s'inclineraient alors de façon symétrique sur l'axe du chromosome.

Sur coupes sériées enfin, contrairement aux faits d'observation [*voir* photos 10, 11 et 12 du Mémoire de Giesbrecht ([3])], les bandes ne conserveraient pas la même inclinaison à tous les niveaux.

En faveur de l'existence d'un élément chromonématique, Giesbrecht fait état de microphotographies sur lesquelles il croit observer une courbe de raccordement entre deux bandes successives du chromosome. De telles courbes, à notre avis, n'existent pas. Elles ne sauraient d'ailleurs se rencontrer sur des sections obliques mais uniquement sur des coupes transversales, ou plus exactement sur des coupes passant par un plan osculateur de l'hélice. Contre l'opinion de Giesbrecht plaide également le fait que des fibrilles décrivant une succession d'hélices coniques emboîtées ne sont pas susceptibles de se présenter en sections sous l'aspect d'arceaux tournant tous leur concavité d'un même côté. Toutes ces raisons nous incitent donc à penser que, chez les Péridiniens, le chromosome n'est pas entièrement comparable à celui des autres organismes mais que sa structure peut cependant se déduire de celle d'un chromosome répondant au schéma classique. *Nous croyons en effet que les génofibrilles dans leur ensemble sont l'homologue d'un chromonema multifibrillaire et que chacune d'elles en particulier présente un enroulement hélicoïdal propre.* De la sorte, les rapports des génofibrilles entre elles sont comparables à ceux qui existent entre les chromonemata dans un chromosome polytène non déspiralisé. Pour rendre compte de la striation rubanée périodique du chromosome et de l'alternance, entre les faisceaux de fibres transversales et ceux qui sont constitués de fibres en arceaux, nous imaginons que la dissociation du chromonema multifibrillaire compact en ses éléments constitutifs se fait selon des modalités particulières. Nous supposons : 1° que les génofibrilles subissent une élongation non compensée par celle du chromosome, ce qui les amène à décrire des anses plus ou moins amples, à raison de deux par tour de spire; 2° que les boucles ainsi formées, maintenues par la matrice, glissent sous cette dernière et se couchent les unes sur les autres à la façon de l'aubage d'une turbine. Le même processus se reproduisant périodiquement tout au long du chromosome, on conçoit que les boucles finissent par se grouper en des sortes de disques communiquant au chromosome sa périodicité caractéristique. Dans tous les disques, les boucles étant couchées dans le même sens, il semblerait qu'une torsion du chromosome soit à l'origine de l'orientation privilégiée des fibres.

Toutes ces données sont évidemment théoriques; elles fournissent cependant des éléments pour construire un schéma du chromosome de Péridinien (*fig.* 1) à partir duquel s'interprètent aisément les diverses images fournies par la microscopie électronique. Un tel schéma montre qu'après dissociation du chromonema, la spiralisation intrinsèque du chromosome persiste mais ne se traduit plus morphologiquement de la même manière : chaque disque du chromosome correspondant non à un tour (cas d'un chromonema non dissocié), mais à un demi-tour de spire des génofibrilles. Dans un Mémoire en cours de rédaction, nous précisons les modifications infrastructurales que subit le chromosome durant la mitose et au cours de l'élaboration des nucléoles.

(*) Séance du 18 janvier 1965.

(1) K. G. Grell et Wolfarth-Bottermann, *Z. Zellforsch. u. Mikroskop. Anat.*, 47, 1957, p. 7.

(2) P.-P. Grassé et J. Dragesco, *Comptes rendus Ac. Sci.*, 245, 1957, p. 2447.

(3) P. Giesbrecht, *Zeit. f. Bakt. Parasit. Infek. u. Hyg.*, 183, Heft 1, 1961, p. 1-40.

(4) de Haller, *First Intern. Conf. Protozoology*, Prague, 1961.

(5) J. D. Dodge, *Archiv Mikrobiol.*, 45, 1963, p. 46-57.

(6) O. Skoczylas, *Archiv Protist.*, 103, Heft 1-2, 1958, p. 193-228.

(7) H. A. von Stosch, *Archiv Protist.*, 103, Heft 1-2, 1958, p. 229-240.

(8) K. G. Grell, *Archiv Protist.*, 99, Heft 1-2, 1953, p. 1-54.

(*Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie, C. N. R. S.,* 105, *boulevard Raspail, Paris,* 6e.)

ANTHROPOLOGIE. — *Une nouvelle mesure de distance anthropologique entre populations, utilisant simultanément des fréquences géniques, des pourcentages de traits descriptifs et des moyennes métriques.* Note (*) de M. **Jean Hiernaux**, présentée par M. Jean Piveteau.

Une nouvelle méthode, dérivée de celle de Womble, est élaborée pour mesurer la distance générale entre deux populations pour un ensemble de variables continues et discontinues.

Plusieurs méthodes ont été élaborées pour mesurer la distance qui sépare deux populations pour un ensemble de variables continues. Huizinga [1] et Hiernaux [2], notamment, les ont passées en revue et comparé les valeurs qu'elles fournissent. La seule mesure parfaitement correcte est le D^2 de Mahalanobis, qui transforme les variables corrélées en variables indépendantes. Des mesures moins raffinées mais de calcul beaucoup plus simple, comme le C_H^2 de Penrose, présentent une corrélation élevée avec D^2 : 0,970 entre C_H^2 et D^2 pour le tableau des 105 couples que forment les 15 populations de l'étude de Hiernaux.

A côté de moyennes métriques, l'étude des populations utilise des fréquences géniques et des fréquences de caractères descriptifs. Existe-t-il une méthode d'estimation de la distance entre deux populations qui permette d'utiliser simultanément tous les matériaux anthropologiques, que ce soient des moyennes de caractères métriques ou des fréquences de gènes ou de traits descriptifs? A notre connaissance, la seule qui ait été proposée est la différence systémique Δsy de Womble [3]. Cette valeur a pour formule

$$\Delta sy^{V_1 V_2} = 10\,000 \frac{\sum_n w_i (gi^{V_1} - gi^{V_2})}{\sum_n w_i}.$$

Elle donne la différence systémique entre deux variétés V_1 et V_2 pour n caractères. Le symbole gi est le $i^{\text{ième}}$ caractère, exprimé en unités d'une échelle de 0 à 1 qui représente la gamme mondiale de variation de la moyenne ou fréquence de ce caractère. On y attache un poids w_i. Le coefficient 10 000 a pour objet d'exprimer la différence systémique en nombres entiers.

Pour le tableau des 105 couples de populations du travail de Hiernaux, la corrélation entre la différence systémique Δsy (sans pondération des caractères) et D^2, pour les neuf caractères métriques à partir desquels cette dernière valeur a été calculée, est de 0,933. Elle est plus faible que

la corrélation entre C_{II}^2 et D^2 (0,970). La corrélation entre Δsy et C_{II}^2 est de 0,959.

Lors du calcul de C_{II}^2 comme de D^2, les différences entre les moyennes sont portées au carré avant leur addition (après division par l'écart-type général pour C_{II}^2, après transformation des variables originales en variables indépendantes pour D^2). Aussi avons-nous recherché si la corrélation entre la différence systémique et les deux autres mesures de distance ne s'élèverait pas si, au lieu de faire la somme des différences exprimées en fraction de la gamme mondiale, on additionnait les carrés de ces différences. Cette nouvelle mesure de distance montre, toujours pour le même tableau de 105 couples de populations, une corrélation de 0,959 avec D^2 et de 0,991 avec C_{II}^2.

Nous disposons ainsi d'une valeur qui, pour les variables continues, offre avec D^2 une corrélation presque égale à celle qui relie C_{II}^2 et D^2 et qui a l'avantage de permettre le calcul d'une mesure de distance générale entre populations pour tout genre de données anthropologiques : moyennes, pourcentages, fréquences géniques.

Dans le calcul de cette valeur, plutôt que de diviser, avant de les soustraire, chacune des deux moyennes ou fréquences par la gamme mondiale ajustée de 0 à 1 comme le fait Womble, il est bien plus rapide de calculer d'abord la différence entre les deux moyennes ou fréquences et de la diviser ensuite par la gamme non transformée, exprimée dans les mêmes unités. D'autre part, il nous semble justifié, comme dans la formule de C_{II}^2, de diviser la valeur obtenue par le nombre de caractères utilisés afin de pouvoir comparer des distances établies à partir d'un nombre différent de caractères. Enfin, la justification d'une pondération des caractères nous paraît douteuse, vu l'arbitraire du choix du poids à leur attacher. La distance générale que nous proposons, et que nous représentons par le symbole Δg, a pour formule

$$\Delta g^{p_1 p_2} = 10\,000 \frac{\sum\limits_{n} \left[\dfrac{gi^{p_1} - gi^{p_2}}{a_i}\right]^2}{n},$$

où gi est le $i^{\text{ième}}$ des n caractères considérés, a_i la gamme de variation mondiale de la moyenne ou fréquence de ce caractère, p_1 et p_2 les deux populations comparées.

Certes, pour de nombreux caractères, la gamme mondiale de variation de la moyenne ou fréquence est imparfaitement connue; la découverte d'une valeur extérieure à la gamme déjà établie obligerait de rectifier les calculs antérieurs. C'est surtout pour des caractères récemment mis en évidence, pour lesquels peu de populations ont été étudiées, que la gamme est susceptible d'être élargie considérablement par des travaux ultérieurs. Si le jeu de caractères utilisés consiste principalement en traits

dont la distribution est connue parmi de nombreuses populations réparties sur tous les continents, la correction que nécessiterait la gamme de variation d'une faible proportion d'entre eux ne serait pas susceptible de changer fortement la distance générale définie ici.

(*) Séance du 1er février 1965.
(1) *Proc. Kon. Neder. Akad. Wetensch.*, C, 65, n° 4, 1962, 12 pages.
(2) *L'Anthropologie*, t. 68, 1964, p. 559-568.
(3) *Science*, 114, 1951, p. 315-322.

(*Laboratoire d'Anthropologie de la Faculté des Sciences, 45, rue des Saints-Pères, Paris, 6e.*)

ZOOLOGIE. — *Caractères les plus apparents de la reproduction de* Tanymastix lacunæ *G. en élevage.* Note (*) de Mme **Nicole Garreau de Loubresse**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'élevage en laboratoire de six générations de *Tanymastix lacunæ* Guérin a montré que ces Phyllopodes peuvent se reproduire sans qu'un dessèchement n'intervienne. Par contre, certains œufs nécessitent une, deux, trois ou même quatre dessiccations pour éclore. Il y a ainsi cinq sortes physiologiques d'œufs. La présence du mâle a été reconnue indispensable à la ponte des œufs; il ne semble donc pas y avoir de parthénogenèse.

Tanymastix lacunæ Guérin est un Phyllopode Anostracé de la famille des *Branchipodidæ*. En France, il vit dans de très petites mares ou de simples trous des platières de grès de la région parisienne, toujours de mise en eau temporaire. Il est signalé dans les terrains à Salicornes (sansouires) de Camargue par Hertzog (1), Nourisson et Aguesse (2).

Un élevage de cette espèce provenant d'une des stations de la forêt de Fontainebleau, a été réalisé au laboratoire, à partir de nauplii et métanauplii pêchés le 20 mars 1964.

Les animaux adultes obtenus furent disposés, par groupes de six, dans des bacs en pyrex d'un volume utile de 200 ml, d'une surface libre de 126 cm² et au fond tapissé d'une couche de sable stérile de 0,5 cm d'épaisseur. L'eau employée est très pure (eau de Volvic) d'un pH 7 et la nourriture, régulièrement distribuée dans les bacs, fut constituée d'algues vertes obtenues en culture (3). Les conditions thermiques furent peu différentes des conditions externes (chambre ouverte).

Six générations se sont succédées en l'espace de sept mois sans qu'un dessèchement quelconque n'intervienne en aucun moment.

En fonction de la température de l'eau des bacs relevée journellement, un certain nombre de constatations ont pu être effectuées :

— Le laps de temps séparant deux générations successives est variable comme le montre le tableau I.

Tableau I.

	1re-2e gén.	2e-3e gén.	3e-4e gén.	4e-5e gén.	5e-6e gén.
Nombre de jours entre deux générations...	60	30	44	27	28
Moyenne des températures journalières pendant cette période (°C)..........	14,5	17,5	20	17,5	17,2

On peut donc penser que la température exerce une influence certaine sur le développement des œufs. L'optimum pour une éclosion rapide semblant se situer vers 17°,5, une température plus basse ou plus élevée retarde cette éclosion. C'est ainsi que chez les individus de 1re génération, des naissances ne se sont manifestées que lorsque la température maximale s'est élevée à 15-16°.

De même, il est à noter que la température s'étant maintenue aux environs de 20-21° dans les bacs, pendant la période du 15 juillet au 7 août, puis ayant baissé brusquement de deux degrés, l'apparition des nauplii de 4e génération, a été aussitôt observée.

En considérant le nombre total de nauplii apparus en six générations en fonction d'un certain degré de température, on obtient les résultats du tableau II.

TABLEAU II.

Température journalière (°C)	13	14	15	16	17	18	19	20
Nombre total de nauplii apparus	6	2	9	53	35	70	32	5

Les éclosions de *Tanymastix* semblent donc avoir lieu dans une échelle de température assez étendue, mais on observe nettement une zone de température optimale.

— La maturité sexuelle dépend également des conditions thermiques puisque chez les femelles l'apparition des sacs ovigères ne s'effectue pas à la même époque suivant les températures subies par les générations (tableau III).

TABLEAU III.

	1re gén.	2e gén.	3e gén.	4e gén.	5e gén.	6e gén.
Temps nécessaire à l'apparition du sac ovigère (jours)	26	9	9-10	7	7—10	26
Moyenne des températures journalières pendant cette période (°C)	14,5	16,5	18,4	19	19 17,5	14

— La durée de vie de cette espèce va aussi subir des variations (tableau IV) :

TABLEAU IV.

		1re gén. : mars-avril-mai.	2e gén. : mai-juin.	3e gén. juin-juill.	4e gén. août-sept.	5e gén. sept.-oct.-nov.
Durée de vie moyenne (jours)		60	41	30	32	50
Temp. extr. journalière pendant cette période (°C)	min...	13	16	17	14	8
	max...	15	19	21	21	17

Il est à noter que *comme dans la nature, deux générations se chevauchent et nous avons toujours trouvé de jeunes Phyllopodes mêlés aux adultes de la génération précédente.*

	Femelles.	Mâles.
1re génération	20	28
2e »	16	22
4e »	14	18
5e »	10	17

A chaque génération, *les mâles sont un peu plus nombreux que les femelles.*

Dans la nature le *sex ratio* apparent diffère selon les saisons. Un comptage effectué à Franchard le 8 mai 1964 (époque contemporaine à la 2e génération

élevée en laboratoire) donne pour 100 animaux : 22 mâles et 78 femelles, tandis que le 27 septembre (époque contemporaine à la 5e génération) sur 187 animaux, il y avait 107 mâles et 80 femelles.

Les deux sexes étant toujours présents dans la nature et au laboratoire, ceci fait douter de l'existence de la parthenogenèse chez Tanymastix.

De plus, des femelles isolées dans leur bac, dès leur naissance, ont leur sac ovigère gonflé d'œufs, mais ceux-ci n'arrivent pas à maturité et restent dans les poches latérales sans gagner l'utérus; le sac ovigère est blanc verdâtre. Chez les femelles vivant avec les mâles, ce sac est rouge vif, la poche centrale où se trouvent les œufs mûrs étant distendue.

Ces femelles isolées expérimentalement, mises dans des bacs en présence de mâles, acquièrent un sac ovigère rouge contenant des œufs prêts à être pondus, après un temps fonction de la température.

La présence du mâle est indispensable au mûrissement et à la ponte des œufs, l'accouplement, la fécondation le sont peut-être.

En élevage, *Tanymastix lacunæ* Guérin peut donc se reproduire sans dessèchement. Le nombre de nauplii apparus au laboratoire n'est pas considérable pour chaque génération (de 40 à 90 nauplii pour 10 à 20 femelles et 17 à 28 mâles).

Dans la nature, si la fécondité est la même, le développement immédiat est suffisant néanmoins pour assurer la propagation de l'espèce et d'abondantes populations permanentes en l'absence de tout dessèchement.

Il existe aussi des œufs dont l'éclosion nécessite une ou plusieurs dessiccations : des *Tanymastix lacunæ* récoltés à Fontainebleau le 8 mai 1964 furent distribués dans 11 bacs (2 femelles et 2 à 4 mâles par bac). Les femelles possédaient toutes une poche centrale rouge distendue contenant des œufs mûrs. Déjà âgées, elles vécurent du 8 mai au 28 mai 1964, les conditions d'élevage étaient identiques pour tous les bacs.

— 270 nauplii furent obtenus à la suite de quatre dessiccations suivies de remise en eau; les éclosions se faisant 24 h après cette dernière. *La deuxième dessiccation permit d'obtenir le plus grand nombre de nauplii* (tableau V).

TABLEAU V.

	Nauplii.		Nauplii.
1re dessication................	44	3e dessication...............	84
2e »	136	4e »	6

— *Dans tous les cas, le nombre de nauplii apparus fut irrégulier. La durée de dessèchement ne semble pas avoir un rôle important* (dans le cadre des durées utilisées).

Première dessiccation :

Bacs........	A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.	H.	I.	J.	K.
Jours..............	4	7	8	9	12	13	14	19	20	22	26
Nauplii............	1	7	0	10	5	0	3	2	6	2	8

Deuxième dessiccation :

Bacs........	A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.	H.	I.	J.	K.
Jours..............	6	7	9	10	11	12	13	14	20	21	23
Nauplii.............	7	40	7	9	16	5	12	15	10	9	6

La durée de la *troisième dessiccation* fut fixée à 6 jours :

Bacs........	A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.	H.	I.	J.	K.
Nauplii.............	4	18	6	10	1	12	8	10	2	5	8

Quatrième dessiccation :

Bacs........	A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.	H.	I.	J.	K.
Jours..............	7	9	10	11	14	17	22	23	25	27	29
Nauplii.............	1	0	1	2	0	0	0	0	2	0	0

Ce qui détermine donc la rupture de diapause des œufs durables est visiblement la possibilité de réhydratation, mais cette dernière n'est pas nécessairement acquise après la première dessiccation et ainsi *dans les œufs pondus et en apparence, semblables, on doit distinguer au moins quatre catégories physiologiques, soit finalement cinq sortes d'œufs en comptant ceux à développement immédiat.*

On peut enfin supposer que la sortie de diapause est conditionnée par un effet cumulatif de chocs produits par le retour de l'eau pour les catégories exigeant plusieurs déshydratations et réimbibitions successives.

(*) Séance du 25 janvier 1965.

(1) L. Hertzog, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 60, 1935, p. 265-282.

(2) M. Nourisson et P. Aguesse, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 86, nº 6 (1961 pour 1962), p. 754-762; graphique.

(3) Les souches de ces algues ont été fournies par M. Lefèvre (Laboratoire d'Hydrobiologie de Gif-sur-Yvette).

(*Laboratoire de Biologie animale V, C. P. E. M., 12, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

ZOOLOGIE. — *Polymorphisme des Bactéries symbiotiques du mycétome de* Pseudococcus citri *Risso* (*Homoptère* Coccidæ). Note (*) de M. **Claude Louis**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les Bactéries symbiotiques du mycétome de *Pseudococcus citri* Risso avaient été décrites sous deux formes : une forme en bâtonnet et une forme arrondie. Cette dernière était considérée par certains auteurs comme responsable de la transmission héréditaire des symbiotes. Nous avons provoqué sur le vivant le passage de la première à la seconde forme sous l'influence de la pression ou d'un fixateur. La forme en bâtonnet serait donc la forme normale, la deuxième en dériverait artificiellement.

Pseudococcus citri Risso possède un mycétome impair abdominal, composé de mycétocytes renfermant eux-mêmes des enclaves particulières, délimitées par une membrane et dans lesquelles se trouvent les Bactéries symbiotiques.

Des descriptions déjà anciennes (Buchner, 1912) mais confirmées par des études plus récentes (Buchner, 1953; Koehler et Schwartz, 1962) font état de deux formes principales de Bactéries : une forme en bâtonnet, plus ou moins flexueuse, et une forme arrondie, comportant un globule clair plus ou moins réfringent. Celui-ci est entouré par le corps bactérien recourbé en U ou presque complètement fermé en anneau. Selon Buchner, cette dernière forme dériverait normalement de la première au cours du développement. Elle serait responsable de l'infection des ovocytes lors de la transmission héréditaire des symbiotes.

Nous avons examiné le mycétome de *Pseudococcus citri* sur le vivant, après écrasement entre lame et lamelle et sous le microscope à contraste de phase, sur frottis fixés et colorés et sous le microscope électronique.

Les enclaves qui renferment les symbiotes ont une apparence homogène et une structure différente du cytoplasme qui les entoure. En particulier, nous n'y avons pas rencontré d'éléments paraplasmiques habituels ni de mitochondries. Elles sont délimitées par une membrane qui peut se rompre par pression sur la lamelle, libérant alors les symbiotes dans le cytoplasme.

Lorsqu'on examine entre lame et lamelle dans une goutte de liquide de Ringer et en contraste de phase un mycétome, on remarque généralement l'existence de deux types d'enclaves : les unes renfermant uniquement des Bactéries en bâtonnet et les autres des Bactéries à globule réfringent. Apparemment il s'agirait des deux types bactériens décrits par les auteurs précités. Nous avons constaté qu'en exerçant une pression sur la lamelle nous pouvons provoquer la transformation des « Bactéries en bâtonnet » en « Bactéries arrondies » à globule réfringent. Cette transformation est très rapide, quelques secondes, ou même instantanée. Elle est simultanée pour toutes les Bactéries d'une même enclave. Le même phénomène se produit lorsque, sans avoir exercé de pression, nous introduisons entre

lame et lamelle une goutte de fixateur pour histologie (Bouin) ou pour microscopie électronique (fixateur au permanganate).

Sur frottis fixés ou sur coupes histologiques on trouve toujours une plus ou moins grande abondance de Bactéries en U ou en anneau entourant un globule clair. Il en est de même sur coupes pour microscopie électronique (fixations au liquide de Palade ou au permanganate) où les Bactéries en bâtonnet apparaissent entourées d'une « membrane » assez épaisse pouvant se détacher par endroits du corps bactérien fortement recourbé (*pl.* I, *fig.* 3). Il est vraisemblable que l'action de ces fixateurs provoque, comme dans nos observations sur le vivant, une modification fréquente de l'aspect des Bactéries.

La transformation en globule telle qu'elle vient d'être décrite semble résulter d'une séparation de cette « membrane » sur une des faces de la Bactérie. En même temps que celle-ci se recourbe en U ou même achève de se fermer en anneau, le globule réfringent apparaît entre la « membrane » et le corps bactérien (*pl.* I, *fig.* 1 et 2 et *fig.* A et B).

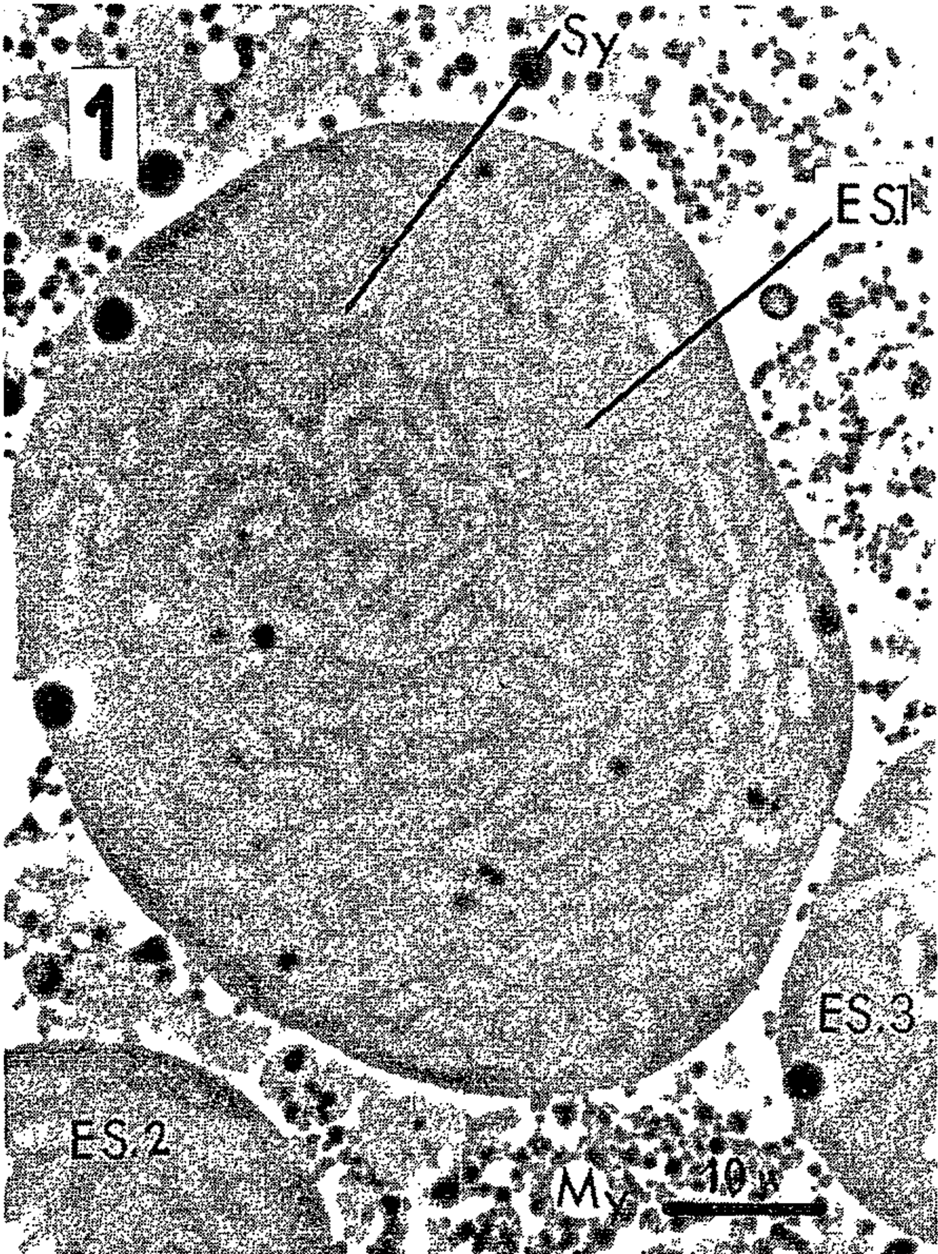
Dans le cas d'une transformation obtenue par pression, la forme globuleuse peut persister plusieurs heures entre lame et lamelle. Par contre, si l'on augmente la pression sur la lamelle (et cela fait souvent éclater l'enclave à symbiotes), les formes globuleuses peuvent retourner très vite à une forme en bâtonnet apparemment semblable à la forme primitive. Ce phénomène est consécutif à la disparition du globule réfringent : il se produit, non pas simultanément, mais successivement pour les différentes

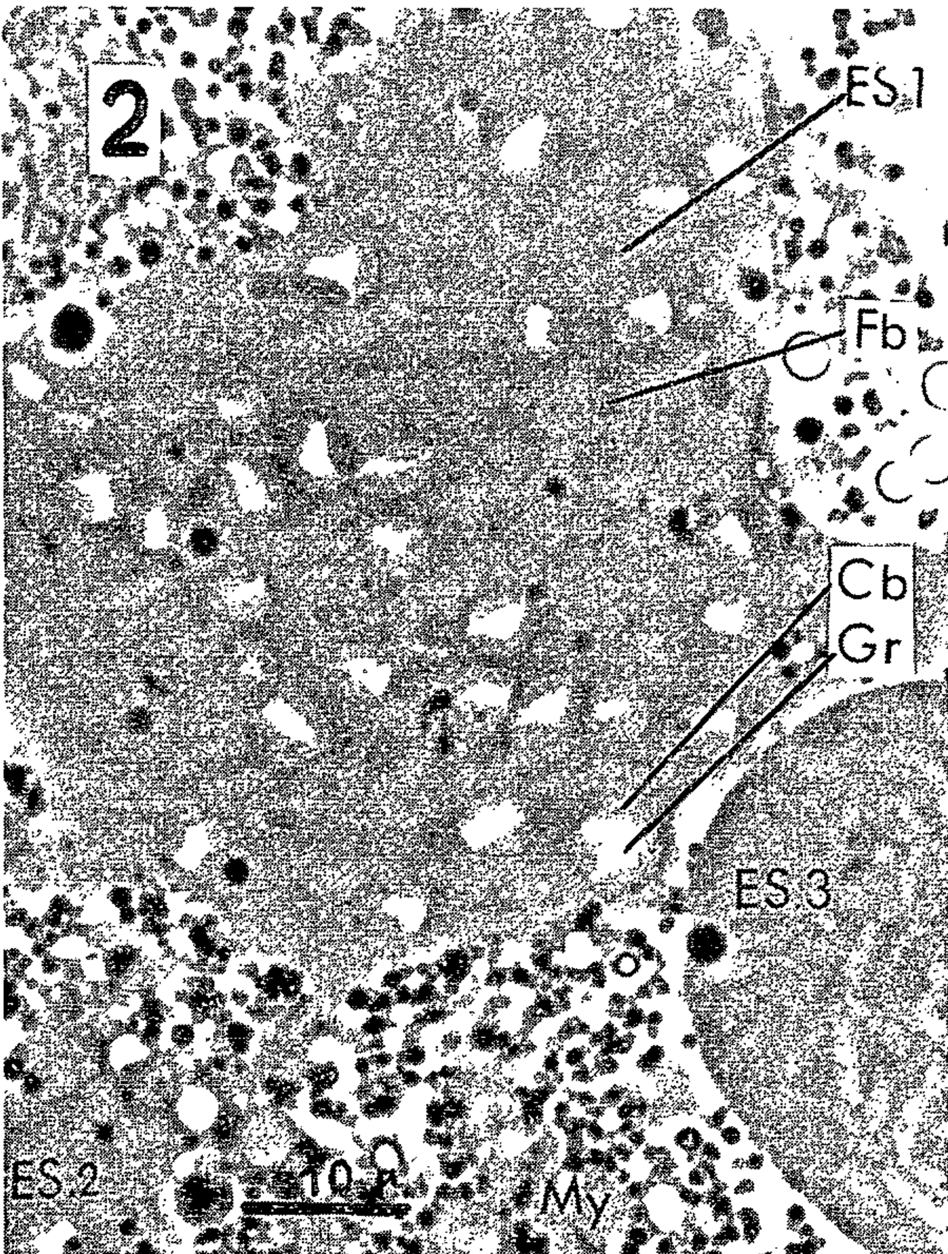
EXPLICATION DES FIGURES.

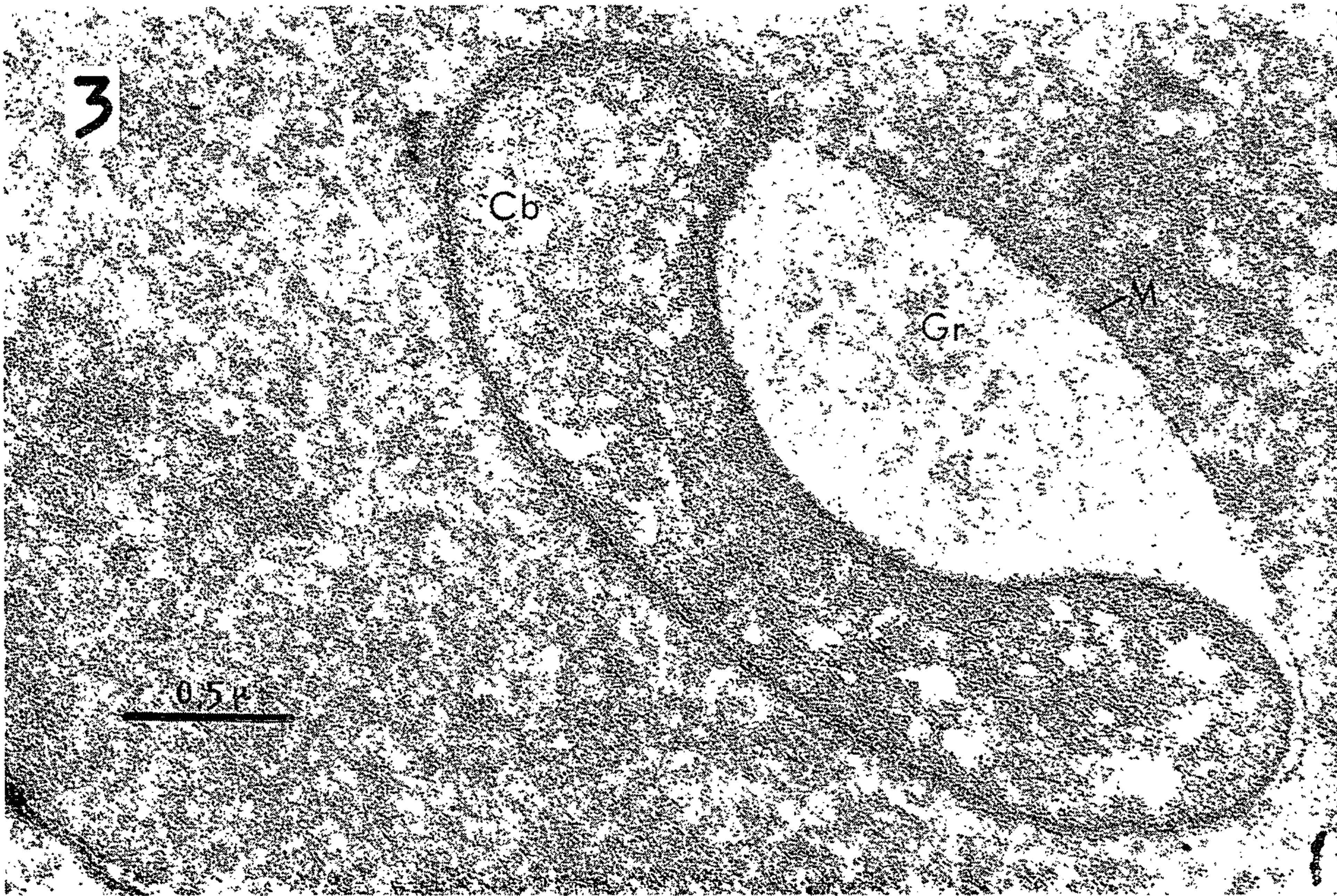
Fig. 1. — Mycétome de *Pseudococcus citri* ♀ adulte. Écrasement entre lame et lamelle de matériel vivant disséqué dans du Ringer. Photographie en contraste de phase. Photomicroscope Zeiss, objectif (G × 100) à immersion; grossissement total : 1300.
Le cytoplasme cellulaire (My) du mycétocyte observé comprend un paraplasme abondant. Les enclaves à symbiotes (ES) présentent des granulations très peu nombreuses. Les symbiotes (Sy) ont une allure en bâtonnet normale.

Fig. 2. — Mêmes enclaves à symbiotes que sur la figure 1, quelques secondes plus tard. Photographie en contraste de phase (G × 1300).
Une pression constante a été appliquée sur la lamelle. Les Bactéries des enclaves ES 1 et ES 2 se sont transformées : certaines présentent la forme arrondie, où le corps bactérien (Cb) entoure un globule clair (Gr); d'autres ont déjà dépassé ce stade et sont retournées à une forme en bâtonnet (Fb). Noter l'inversion de contraste entre le corps bactérien et le territoire de l'enclave au cours de ces transformations. Les Bactéries de l'enclave ES 3 ne se sont transformées que plus tard.

Fig. 3. — *Pseudococcus citri* ♀ adulte. Bactérie symbiotique, forme globuleuse. Fixation au permanganate (G × 40 000). Microscope électronique Hitachi HS VII.
Le corps bactérien (Cb) s'est courbé. La « membrane » (M) s'en est détachée en partie, limitant une zone moins dense (Gr) correspondant au globule réfringent visible sur le vivant.

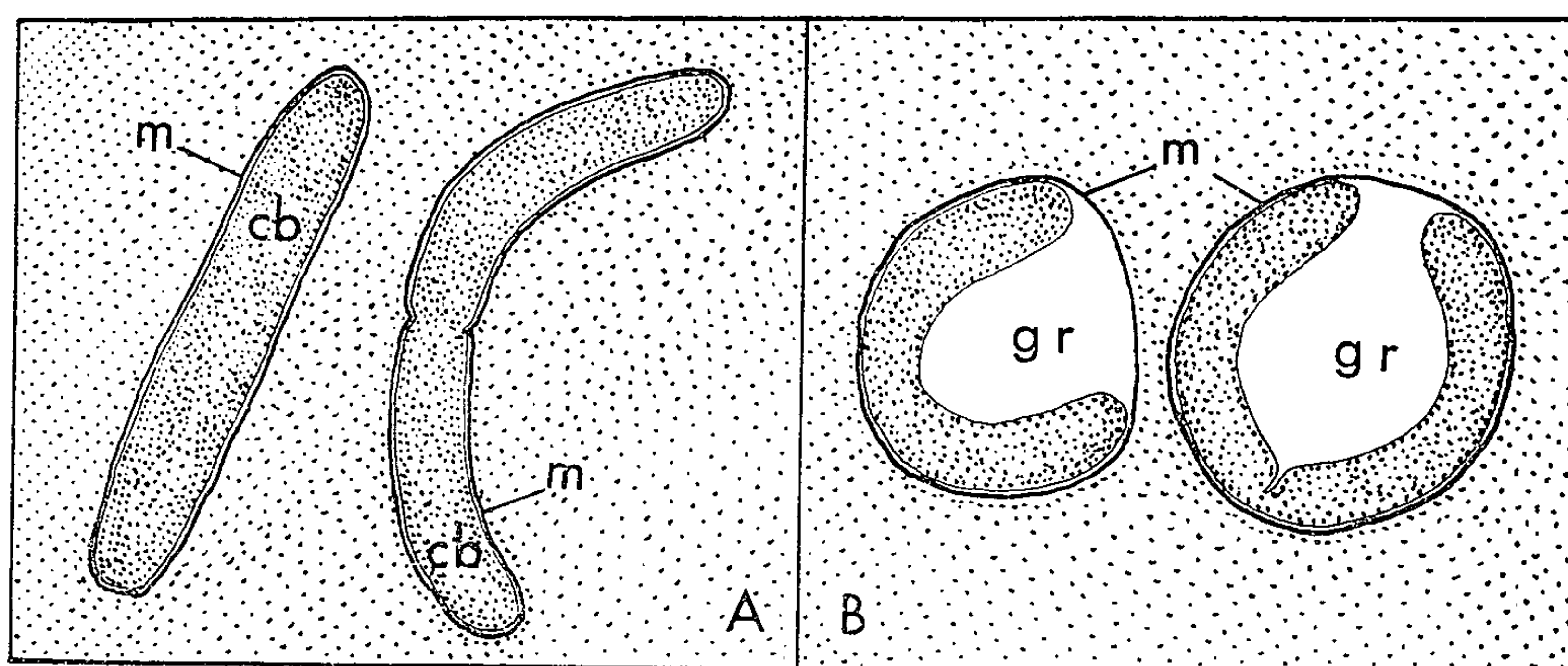

1
Sy
ES1
ES.3
ES.2
My
10 µ


2
ES.1
Fb
Cb
Gr
ES.3
ES.2
10 µ
My


3
Cb
Gr
M
0,5 µ

Bactéries d'une même enclave. On remarque des variations de contraste du corps bactérien en microscopie à contraste de phase au moment du passage d'une forme à l'autre (*pl.* I, *fig.* 2).

On peut imaginer, pour expliquer ces transformations, que sous l'effet de la pression ou du fixateur, un liquide s'accumule entre la « membrane » et la Bactérie, sous la forme d'un globule réfringent. Cependant, nous ne saurions préciser l'origine de ce dernier ni la façon dont il disparaît. Il intervient sans doute également des phénomènes mécaniques qui imposent une courbure à la Bactérie.



Schémas montrant les transformations subies par les Bactéries.

A. Formes normales en bâtonnet. Le corps bactérien (cb) est entouré par une « membrane ».

B. Formes globuleuses artificiellement provoquées. Un globule clair et réfringent (gr) est apparu entre la « membrane » et le corps bactérien qui s'est courbé en U ou en anneau.

Nous pensons que les Bactéries en bâtonnet représentent la forme normale du symbiote : ce sont elles que nous trouvons toujours sur le vivant, quand nous évitons un écrasement trop poussé des mycétocytes.

Il semble donc que l'interprétation de Buchner qui voit dans le type bactérien globuleux la forme réservée à l'infestation des ovarioles ne repose pas sur des arguments suffisants. En effet nous pouvons provoquer artificiellement les transformations décrites, aussi bien dans les mycétomes de femelles adultes que dans ceux de jeunes larves et de mâles de *Pseudococcus citri*.

(*) Séance du 1er février 1965.

(1) P. Buchner, *Arch. Protistenkde*, 26, 1912, p. 1-116.

(2) P. Buchner, *Endosymbiose der Tiere mit pflanzlichen Mikroorganismen*, Birkhäuser, Stuttgart, 1953.

(3) M. Koehler et W. Schwartz, *Z. Allg. Mikrobiol. Dtsch.*, 2, n° 1, 1962, p. 10-31.

(*Laboratoire de Zoologie, Institut National Agronomique,* 16, *rue Claude-Bernard, Paris,* 5e.)

ZOOLOGIE. — *Fourmis responsables de la propagation de la « petite Douve »,* Dicrocœlium lanceolatum (*Rudolphi*, 1803) [1], *du Mouton en Lorraine. Observations sur la larve métacercaire.* Note (*) de MM. **Robert Ph. Dollfus** et **Rémi Devigne**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les hôtes intermédiaires du cycle évolutif de la « petite douve » du foie du Mouton ont été identifiés dans la plupart des pays où sévit la dicrocœliose, cependant, pour la France, rien n'a été publié. Nous faisons connaître ces hôtes : une espèce de Gastropode et deux espèces de Fourmis, pour la Lorraine. Nous présentons des observations sur le comportement de la métacercaire en fonction de la température. Nous notons l'absence de ce parasite en Afrique.

Les éleveurs de bétail ont observé depuis longtemps que, s'ils mettaient sur certains terrains des moutons à pâturer, ceux-ci étaient bientôt parasités par la « petite Douve » déterminant une cholangiocystique chronique, connue en médecine vétérinaire sous le nom de dicrocœliose, maladie très répandue en France et à vaste distribution géographique.

Comment se contaminent les moutons ? Cela est connu depuis la découverte du cycle évolutif aux États-Unis par W. H. Krull et C. R. Mapes (1952-1953). Les moutons, en même temps que l'herbe, ingèrent des fourmis : celles-ci hébergent le stade infestif sous forme de métacercaire enkystée. Le cycle évolutif est actuellement bien connu et a été reproduit expérimentalement [2].

Rappelons que les œufs présents dans les déjections du Mouton sont avalés par de petits Gastropodes terrestres xérothermiques (genres *Helicella, Theba, Abida, Fruticola, Euomphalia, Zebrina, Zenobiella, Zonitoides, Chondrula, Cochlicopa, Cochlicella*, etc.), dans l'intestin desquels ils éclosent, libérant un miracidium qui donne un sporocyste parent, générateur d'autres sporocystes où naissent des cercaires leptocerques sans stylet. Les cercaires à maturité gagnent la cavité respiratoire du mollusque et sont expulsées par l'orifice respiratoire, par paquets ou grappes enrobés de mucus. Ces cercaires sont ingérées par des fourmis, se concentrent dans le jabot, perdent leur queue, perforent la paroi du jabot et s'enkystent, pour la plupart, dans le gastre, rarement dans le thorax ou la tête. Quand la fourmi parasitée grimpe sur un brin d'herbe, elle est avalée par le mouton (ou quelque autre mammifère herbivore réceptif) et y devient adulte; l'adulte élimine des œufs et le cycle recommence.

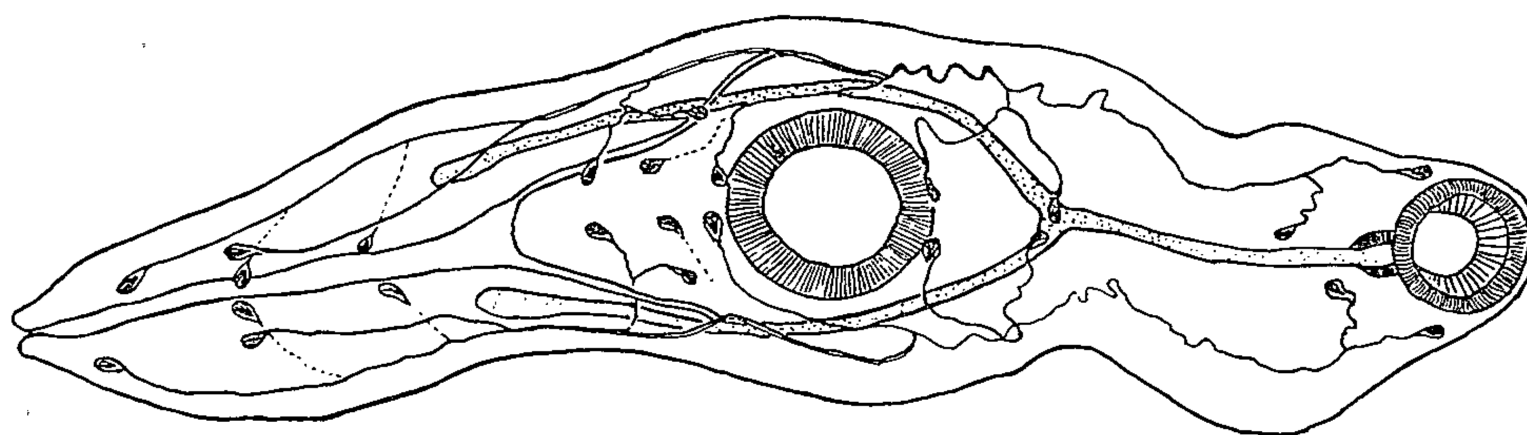
Dans la plupart des pays où existe la « petite Douve », des recherches ont été entreprises pour connaître quelles espèces de fourmis propageaient l'infestation. Cela est connu pour l'Amérique du Nord, l'Allemagne, la Tchécoslovaquie, le Sud de la Russie (Caucase central, Arménie russe, Ukraine), mais, à notre connaissance, rien, pour la France, n'a été publié dans un Ouvrage accessible et divulgué [3], c'est pourquoi nous estimons utile de faire connaître les observations poursuivies par l'un de nous (Rémi Devigne) en Lorraine sur les fourmis parasitées et la métacercaire.

Une prospection méthodique de divers pâturages du département de Meurthe-et-Moselle a permis la récolte de plusieurs espèces de fourmis.

Des kystes métacercariens ont été trouvés seulement dans deux d'entre elles : *Formica* (*Serviformica*) *fusca* L. 1758 et *F.* (*S.*) *rufibarbis* J. Ch. Fabricius, 1793.

L'examen des métacercaires enkystées permit à l'un de nous (R. Ph. Dollfus) de les identifier comme appartenant au cycle évolutif de la « petite Douve ». Cette vérification était nécessaire, les larves d'autres espèces d'helminthes parasitant aussi des fourmis. Les fourmis s'infestent par voie buccale en avalant — comme nous l'avons dit plus haut — les cercaires, enrobées dans du mucus, que le Gastropode élimine par son orifice respiratoire. Ce Gastropode, sur les pâturages lorrains prospectés, a été identifié comme étant *Helicella ericetorum* (O. F. Müller, 1774).

Les kystes métacercariens, ellipsoïdaux ($375 \times 250\ \mu$) sont disséminés dans la musculature et le tissu adipeux de la cavité générale, ce qui exclut



Système excréteur d'une métacercaire en extension, sortie d'un kyste de l'abdomen d'une *Formica* de Lorraine. *In vivo.*

la possibilité de leur expulsion par la fourmi. Dans notre matériel, nous n'avons pas observé de kystes dans le thorax ou la tête et le nombre de kystes abdominaux chez la fourmi la plus parasitée ne dépassait pas 106. La coque de l'œuf est hyaline et très réfringente. Mis dans l'eau ou la solution de Ringer, les kystes de certains lots sont restés clos, ceux d'autres lots se sont ouverts rapidement, toujours par le pôle correspondant à la ventouse orale. Si, dans un lot, on observe un kyste s'ouvrant rapidement, on voit bientôt presque tous les autres kystes tirés de la même fourmi faire de même. Si l'on ouvre un kyste avec de fines aiguilles, la métacercaire libérée reste presque sans mouvement, mais si la métacercaire est sortie d'elle-même de son kyste, elle fait preuve d'une grande activité et se déplace rapidement à l'aide de ses ventouses. La métacercaire est capable de sortir de son kyste à l'intérieur de la fourmi : dans une fourmi un peu desséchée, deux jours après sa mort au laboratoire, toutes les métacercaires étaient sorties dans la cavité générale et y étaient mortes. Des métacercaires au nombre de 45 ont pu être conservées vivantes pendant 33 jours dans du milieu de Ringer additionné d'un peu de blanc d'œuf et de glucose, maintenu à $+ 5^{\circ}$C; pendant tout ce temps, elles sont restées contractées et sans mouvement. Un réchauffement à $+ 20^{\circ}$C a rendu à ces métacercaires une

grande activité, mais elles sont mortes en quelques jours, alors qu'on pouvait supposer que, par élévation de la température, elles développeraient leurs ébauches génitales, évoluant vers la forme adulte.

L'observation sur le vivant a permis de dénombrer exactement les ampoules à flamme vibratile, au nombre de 12 paires de chaque côté. Des essais d'infestation de rats blancs de laboratoire ont échoué, ils seront repris en employant des hôtes plus favorables.

Disons en terminant que l'existence, sur un pâturage déterminé, de Gastropodes xérophiles et de Fourmis n'implique pas que la « petite douve » y parasite les moutons. Depuis plusieurs années, des centaines de foies de mouton ont été examinés au Maroc par l'un de nous sans y trouver, jusqu'à présent, d'autre Trématode que la « grande Douve ». La « petite Douve » existe-t-elle en Algérie et en Tunisie ? une vérification nous semble nécessaire et, jusqu'à preuve du contraire, nous doutons qu'elle existe en Afrique du Nord et même en d'autres parties de l'Afrique, dans le foie de Moutons autochtones. Nous considérons le *Dicrocœlium* à localisation strictement duodénale de Primates (*Papio*, *Cercocebus*) en provenance du Congo belge comme une autre espèce.

(*) Séance du 1er février 1965.

(1) Nous n'admettons pas le nom spécifique *dendriticum* Rudolphi 1819, celui-ci reposant manifestement sur une erreur d'étiquette ou une substitution de spécimens; du reste, T. Odhner, qui a exhumé ce nom en 1910, ne l'a jamais employé et a continué à appeler l'espèce *lanceolatum*.

(2) Pour la bibliographie concernant le cycle évolutif de la « petite Douve », *voir* W. Hohorst et G. Lämmler, *Zeitschr. für Tropenmedizin und Parasitologie*, Bd 13, Heft 4, 1962, p. 377-379, *fig.* 1-4.

(3) Le Mémoire présenté à la Faculté des Sciences de Nancy pour un Diplôme d'Études supérieures de Sciences naturelles (28 septembre 1960) par Rémi Devigne a été tiré au ronéo en quelques exemplaires seulement. Il est intitulé : *Observations sur la répartition de la « petite Douve »* Dicrocœlium lanceolatum (*Rudolphi*, 1803) *en Lorraine et sur la phase métacercarienne de son cycle.*

(*Laboratoire d'Helminthologie et de Parasitologie comparée,*
57, *rue Cuvier, Paris,* 5e.)

PROTISTOLOGIE. — *L'ultrastructure de la gymnospore des* Porospora (Eugregarina, Porosporidæ). Note (*) de Mlle **Isabelle Desportes** et M. **Jean Théodoridès**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Une étude au microscope électronique du kyste de la Grégarine hétéroxène *Porospora soyeri* Théod. *in litt.* nous a apporté quelques précisions sur l'ultrastructure de formations cellulaires qui lui sont propres : les gymnospores, provenant de la multiplication schizogonique du noyau des Grégarines enkystées.

C'est en 1875 que A. Schneider ([1]) créa le genre *Porospora* pour une Grégarine intestinale (*P. gigantea*) découverte par E. Van Beneden en 1869 chez le Homard. Les kystes de ce Sporozoaire contenaient des éléments sphériques qu'il prit tout d'abord pour des spores. Celles-ci semblaient entourées d'une coque épaisse percée de canalicules radiaires formant des pores à sa surface.

Schneider poursuivit ses observations et constata que ces spores étaient en fait des agrégats de cellules disposées radiairement autour d'un reliquat cytoplasmique.

Léger (1892) ([2]), Léger et Duboscq (1906, 1909, 1925) ([3]), Hatt (1931) ([4]) donnèrent le nom de *gymnospores* ou *héliospores* ([5]) à ces formations constituées par des schizozoïtes résultant de la multiplication schizogonique du noyau des Grégarines enkystées. Ils constatèrent également que l'évolution de ces gymnospores se poursuit chez un Mollusque Lamellibranche et aboutit à la formation des spores véritables.

Lors d'un séjour à Banyuls (mai-juin 1964), nous avons fixé au mélange de Palade les kystes d'une *Porospora* (*P. soyeri*, Théodoridès, 1964) ([6]) intestinale d'*Aristeus antennatus* (Risso) (*Decapoda, Penæidæ*) et l'étude au microscope électronique de ce matériel nous a apporté quelques intéressantes précisions sur sa structure.

Les gymnospores généralement sphériques sont uniformément réparties à l'intérieur des kystes mûrs. Le diamètre de ces kystes est compris entre 150 et 200 μ, celui des gymnospores est d'environ 15 μ.

Ces dernières baignent dans un milieu extrêmement riche en inclusions variées : sphérules de paraglycogène, organites cellulaires dégénérescents (*fig.* 1) et sont constituées par une simple assise de schizozoïtes délimitant une cavité toujours optiquement vide (*fig.* 2, 3 et 4). Les schizozoïtes se sont donc pas, comme on le pensait, fixés sur un reliquat cytoplasmique central, celui-ci étant au contraire externe (*fig.* 1 et 2).

Les schizozoïtes sont des cellules allongées, étroitement appliquées les unes aux autres; leurs dimensions sont de l'ordre de 3,6 μ pour la longueur, de 1,5 μ pour leur largeur maximale (*fig.* 3 et 4).

Leur partie médiane est occupée presque exclusivement par le noyau de forme ovale. La chromatine se présente sous forme de structures granulofibrillaires; le nucléole a l'aspect réticulé caractéristique (*fig.* 3).

Le cytoplasme est essentiellement réparti en deux pôles situés de part et d'autre de ce noyau. Le pôle externe, au contact du reliquat cytoplasmique, est riche en organites difficilement identifiables : on y distingue des formations irrégulières, souvent en bâtonnets ou en haltères rappellant les chondriocontes; le réticulum endoplasmique parsemé de ribosomes est reconnaissable.

Le cytoplasme du pôle interne, délimitant la cavité centrale de la gymnospore, est beaucoup plus vacuolaire; il ne contient généralement pas les formations du chondriome mentionnées plus haut (*fig.* 3).
On n'observe en aucun cas la présence de paraglycogène dans les schizozoïtes.

On notera encore que chacun d'eux est entouré d'une paroi relativement épaisse formée d'une double membrane; la membrane externe est striée longitudinalement.

La dimension réduite des gymnospores rendait jusqu'à présent difficile l'étude de leur structure. Bien des points du cycle biologique des *Porosporidæ* sont encore à préciser, en particulier la formation des gamètes, puis des spores à partir des schizozoïtes libérés chez le Mollusque.

Nous espérons grâce à l'utilisation du microscope électronique pouvoir compléter prochainement nos connaissances sur la biologie de ces Grégarines.

Explication des Figures.

Fig. 1. — Gymnospores de *Porospora soyeri* Théod. *in litt.* (coupes tangentielles) (Schiz, schizozoïtes; R. Cy, reliquat cytoplasmique; Pag, sphérules de paraglycogène).

Fig. 2. — Gymnospore en coupe tangentielle; la cavité interne est optiquement vide; on observe à la périphérie le reliquat cytoplasmique (R. Cy).

Fig. 3. — Gymnospore en coupe médiane mettant en évidence l'assise de schizozoïtes et la cavité interne délimitée par celle-ci. (Cyt, cytoplasme; N, noyau; Nu, nucléole).

Fig. 4. — Détail des schizozoïtes.

(*) Séance du 25 janvier 1965.

(1) A. Schneider, *Arch. Zool. exp.*, 4, 1875, p. 493-604, *pl.* XVI-XXII; *Tab. Zool.*, 2, 1892, p. 67-85, *pl.* X-X *bis.*
(2) L. Léger, *Tab. Zool.*, 3, 1892, 182 pages, 32 planches.
(3) L. Léger et O. Duboscq, *Comptes rendus*, 142, 1906, p. 1225; *Arch. f. Prot.*, 17, 1909, p. 20-134, 5 planches; *Trav. Stat. Zool. de Wimereux*, 9, 1925, p. 126-139.
(4) P. Hatt, *Arch. Zool. exp.*, 72, 1931, p. 341-415, *pl.* III-IV.
(5) P.-P. Grassé, *Traité de Zoologie*, I fasc. 2, 1953, p. 546-633.
(6) J. Théodoridès, *Vie et Milieu*, 15, 1964 (sous presse).

(*Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie, C. N. R. S., 105, boulevard Raspail, Paris, 6e et Laboratoire Arago de l'Université de Paris, Banyuls-sur-mer, Pyrénées-Orientales.*)

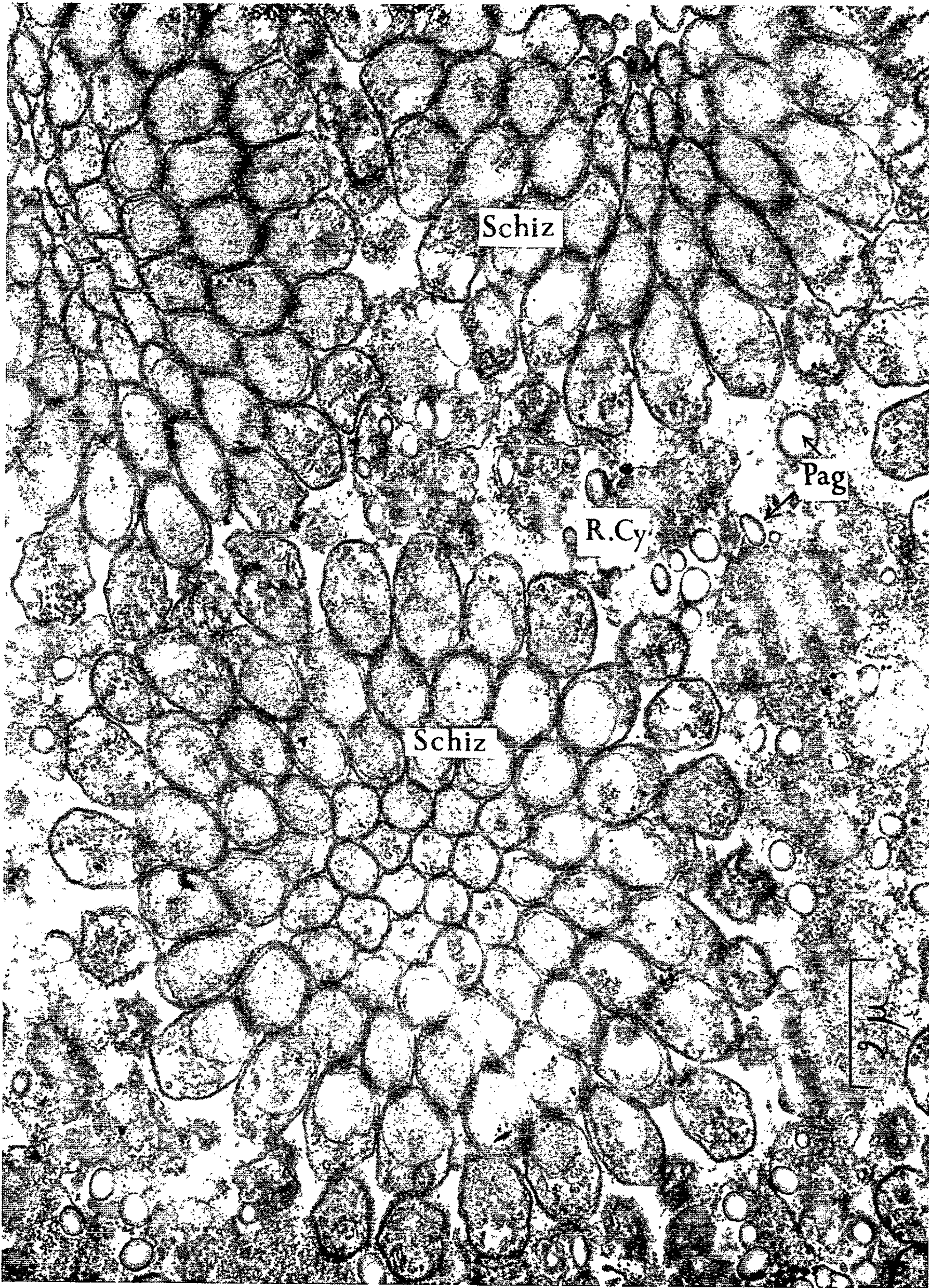


Fig. 1.



Fig. 2.



Fig. 3.

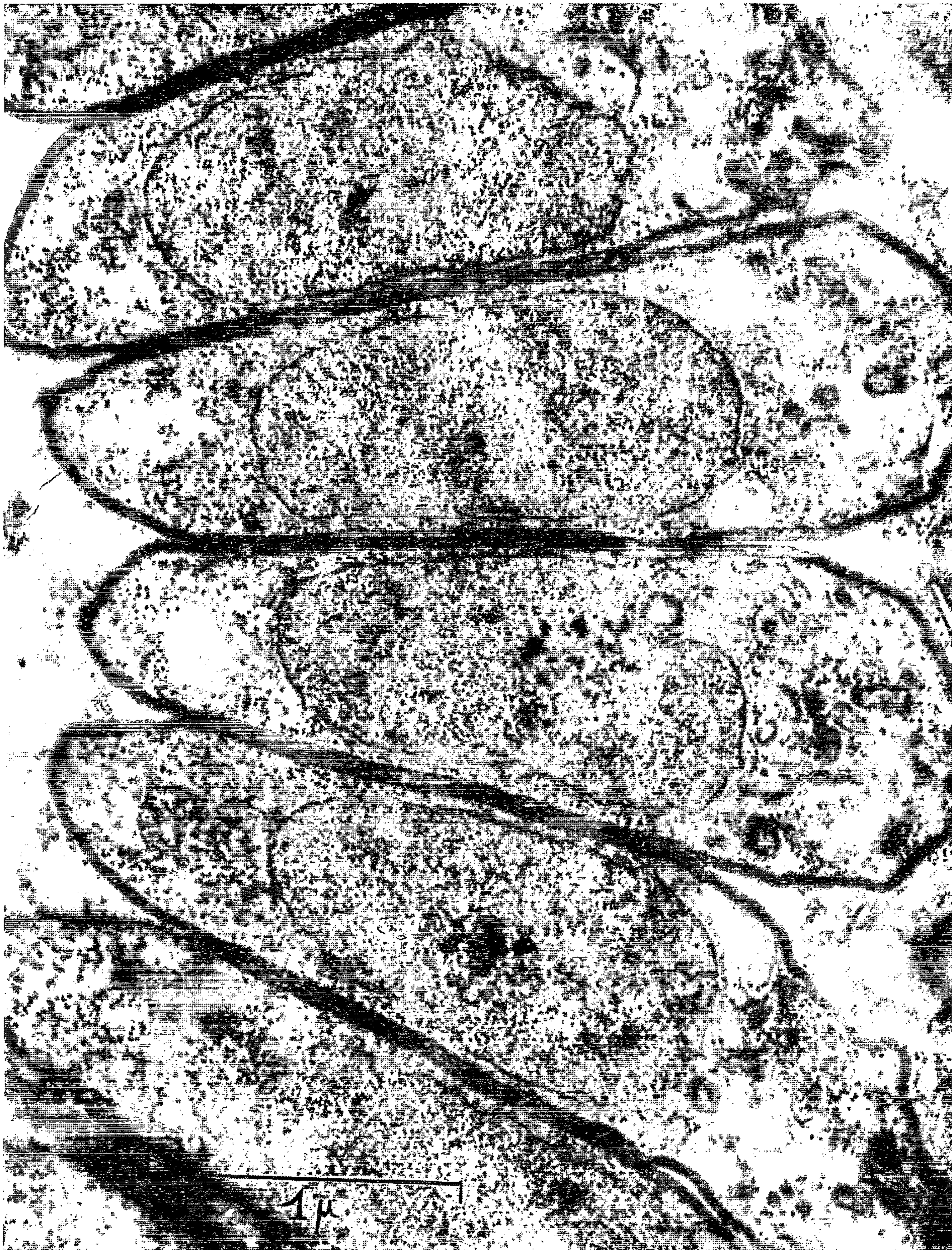


Fig. 4.

CYTOLOGIE. — *Mode de formation des cellules binucléées dans le foie du Rat. Comparaison de l'index mitotique avec le rythme d'accroissement de l'acide désoxyribonucléique hépatique total.* Note (*) de M. **Claude Nadal** et Mme **Thérèse Heyman-Blanchet**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Malgré une croissance très régulière de type exponentiel du tissu hépatique et de la quantité de DNA qu'il contient, on observe au cours de la 4e semaine de la vie du Rat une baisse de moitié du taux de mitoses coïncidant avec une formation massive de cellules binucléées. Ce phénomène suggère la possibilité d'une amitose dans la genèse de ces cellules.

Le foie du Rat contient à la naissance une population pratiquement homogène de cellules mononucléées diploïdes (2 *n*). Au cours du développement de cet organe, il apparaît un nombre croissant de cellules contenant deux noyaux 2 *n*. Rares avant le 20e jour, leur pourcentage s'accroît rapidement et atteint son maximum au cours de la 5e semaine (entre 40 et 50 %). Bientôt les cellules tétraploïdes (4 *n*) mononucléées apparaissent et deviennent la population cellulaire dominante du foie adulte. La polyploïdie progresse encore avec l'apparition en pourcentage restreint de cellules binucléées 4 *n* et mononucléées octoploïdes (8 *n*). Ce processus n'est pas particulier au Rat, mais paraît intéresser l'ensemble des Mammifères.

Il a été montré que les cellules binucléées représentent une étape essentielle dans le développement de la polyploïdie. En effet, chaque cellule binucléée est à l'origine d'un clone de cellules du degré de ploïdie immédiatement supérieur (1); le destin polyploïde d'une lignée cellulaire se joue au moment de l'apparition de la cellule binucléée. Plusieurs mécanismes ont été proposés pour expliquer sa formation tels que : mitose sans cytodiérèse, la fusion de deux cellules à l'interphase, ou la division par amitose. Les trois types d'hypothèses sont difficiles à vérifier expérimentalement car, dans le cas du foie, l'exploration morphologique ne permet pas de suivre directement l'évolution des phénomènes de division, comme cela a été vu par exemple pour les fibroblastes en culture de tissu [(2), (3)].

Nous avons constaté, d'autre part, un abaissement de l'index mitotique du foie pendant la 4e semaine de la vie du Rat, au cours de laquelle le pourcentage des cellules binucléées 2 *n* augmente rapidement. Cette diminution du nombre des mitoses observées pouvait correspondre à une diminution du rythme d'accroissement de l'organe et en particulier de la quantité du DNA qu'il contient, ou traduire l'intervention d'un processus d'amitose dans la formation des cellules binucléées. Pour choisir entre ces deux possibilités, nous avons suivi et comparé, au cours des six premières semaines de la vie du Rat, l'index mitotique hépatique, le pourcentage des cellules binucléées, et le rythme de croissance du foie caractérisé par

l'évolution de son poids et des quantités totales de DNA et de RNA qu'il contient.

Les rats proviennent de la souche Wistar élevée à l'Institut du Radium. Les animaux d'une même portée sont sacrifiés à des âges successifs et à heure fixe.

a. Le poids de l'animal et le poids frais du foie sont notés.

b. Les quantités totales de DNA et de RNA contenues dans le foie sont déterminées. Le RNA est extrait par la méthode de Fleck et Munro ([3]). Cette méthode permet d'obtenir une fraction acidosoluble contenant le RNA et un précipité contenant le DNA et les protéines. Le DNA est extrait de ce précipité par la méthode d'Ogur et Rosen ([4]). Les DNA et RNA hydrolysés sont dosés par absorption à 260 mμ.

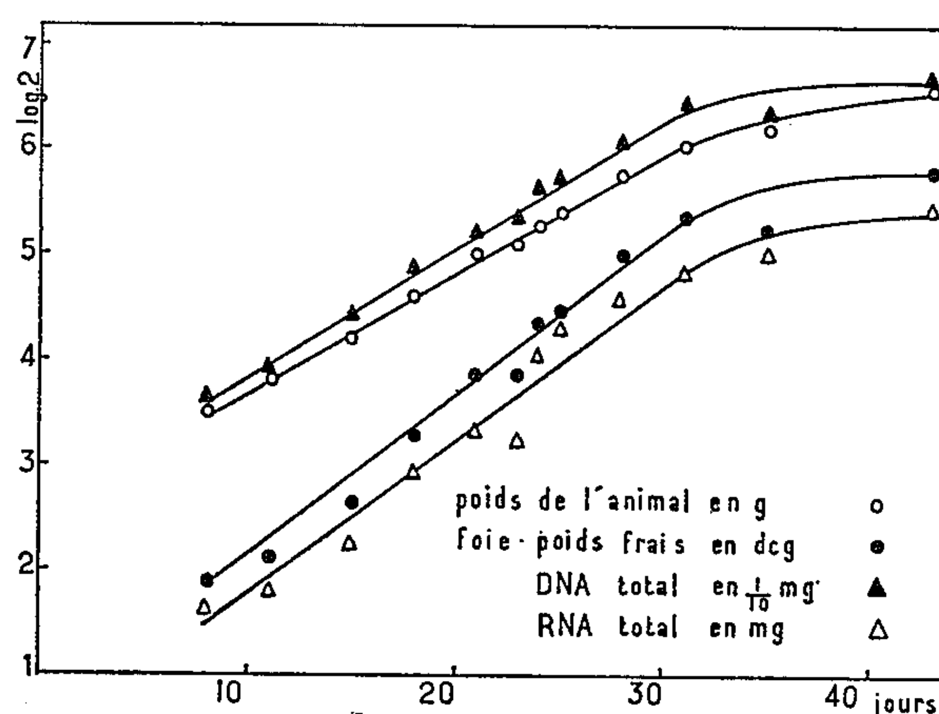


Fig. 1. — Accroissement, au cours des six premières semaines de la vie du Rat, du poids de l'animal, du poids du foie et des quantités totales de DNA et de RNA contenues dans cet organe (valeurs converties en logarithmes à base 2).

Une partie du foie est fixée (formol à 10 % neutre, salé). Après inclusion dans la paraffine, des coupes à 5 μ sont colorées par hématéine-éosine-safran. L'index mitotique est déterminé sur 50 000 cellules.

Pour déterminer le pourcentage des différentes classes cellulaires, nous employons habituellement l'examen de cellules isolées qui offre notamment l'avantage d'éviter la sous-estimation du nombre des cellules binucléées dont les deux noyaux ne sont pas toujours sur la même coupe dans le cas de la méthode histologique. Dans ce travail sur des animaux très jeunes, la quantité de l'organe n'est pas suffisante pour permettre à la fois l'analyse chimique et la réalisation de la suspension de cellules. L'étude a été faite sur coupe par examen de 1000 cellules, et le pourcentage des cellules binucléées est sous-estimé de 50 % environ ([1]).

Nos animaux ont une croissance très régulière pendant les 30 premiers jours de leur vie. Le poids de l'animal et celui de son foie, les quantités totales de DNA et de RNA hépatiques, exprimées en logarithmes à base 2

et portés sur un diagramme en fonction de l'âge se disposent de façon linéaire, correspondant à une croissance exponentielle. On peut dire que, pendant le premier mois, les quatre valeurs doublent tous les 7 ou 8 jours. Ce rythme peut varier légèrement selon les portées. Après le 30e jour, le rythme de croissance diminue et la courbe s'infléchit. La pente de la droite est un peu plus forte pour le poids du foie et la quantité de RNA, ce qui traduit l'augmentation du cytoplasme des cellules par rapport au noyau (*fig.* 1).

L'index mitotique hépatique est stable au cours des trois premières semaines, puis il présente une baisse importante entre le 20e et le 28e jour,

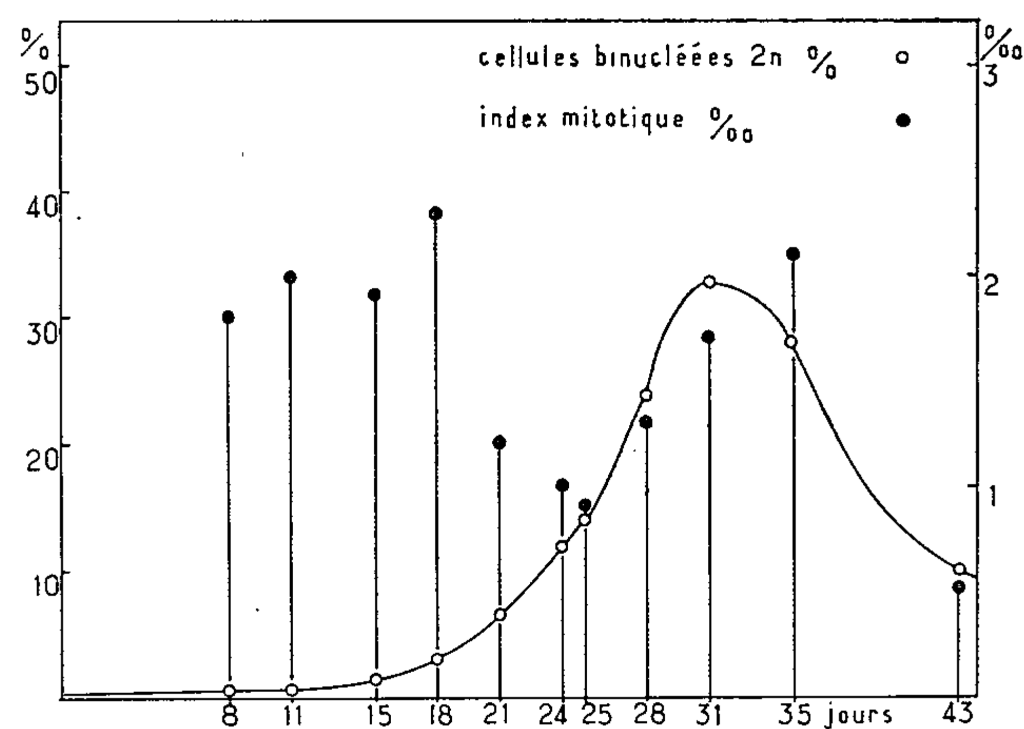


Fig. 2. — Évolution de l'index mitotique du foie et du pourcentage des cellules binucléées 2*n*, au cours des six premières semaines de la vie du Rat.

tombant environ à la moitié du taux initial malgré le rythme de croissance très régulier (notamment pour le DNA hépatique) (*fig.* 2). Cette période coïncide avec la montée rapide du pourcentage des cellules binucléées 2 *n*. L'index mitotique remonte entre le 30e et le 35e jour, lorsque le pourcentage des cellules binucléées a cessé d'augmenter. Il diminue ensuite parallèlement au ralentissement de la croissance qui devient très faible chez l'adulte.

TABLEAU I.

Évolution de l'index mitotique hépatique au cours de la croissance.

Age.	Nombre d'animaux.	Index mitotique moyen (‰).	Valeurs extrêmes.
8 à 20 jours	13	1,8	1,2-2,6
20 à 28 »	8	0,74	0,5-1
28 à 35 »	8	2,2	1,4-3,2
6 semaines	5	0,8	0,5-1,8
3 à 6 mois	8	0,04	<0,02-0,08

Cette évolution a été retrouvée chez les diverses portées examinées; le tableau fournit la moyenne de l'index mitotique d'animaux examinés à des âges successifs. Ce résultat nous paraît en faveur de l'intervention d'une amitose dans le processus qui aboutit à la formation des cellules binucléées, mais il ne permet pas de préciser à quel moment ni de quelle manière celle-ci intervient.

Ce phénomène est, malheureusement, difficile à saisir microscopiquement. Les stades morphologiques caractéristiques du processus doivent être très courts car s'il existe des aspects nucléaires ressemblant de façon frappante à des amitoses, ceux-ci restent rares et leur interprétation peut toujours être discutée.

(*) Séance du 1er février 1965.

(1) C. Nadal et F. Zajdela, *Exp. Cell. Res.* (sous presse).
(2) O. Bucher, *Protoplasmologia*, fasc. 6, 1959.
(3) A. Fleck et H. Munro, *Biochem. Biophys. Acta*, 55, 1962, p. 571.
(4) M. Ogur et G. Rosen, *Arch. Biochem.*, 25, 1950, p. 262.
(5) H. B. Fell et A. F. Hughes, *Quart. J. Micr. Sc.*, 90, 1949, p. 355.

(*Institut du Radium, Laboratoire de Cytologie expérimentale, 26, rue d'Ulm, Paris, 5e.*)

PHYSIOLOGIE. — *Sur la présence de l'allantoïnase, de l'allantoïcase et de l'uréase chez les Crustacés.* Note (*) de M. **Roger Boulesteix**, transmise par M. Raymond-Alfred Poisson.

L'allantoïnase, l'allantoïcase et l'uréase, enzymes de la chaîne de l'uricolyse, ont été recherchées chez 20 espèces de Crustacés. Si la troisième enzyme a toujours été décelée, il n'en est pas ainsi pour les deux premières : l'allantoïnase est encore assez répandue, dans certains Ordres du moins, *mais la présence de l'allantoïcase est exceptionnelle.* Ceci infirme l'opinion généralement admise selon laquelle ces enzymes joueraient un rôle important chez tous les Crustacés.

Dans une Note précédente ([1]) j'ai montré que l'uricase, première enzyme de l'uricolyse, est parfois présente chez les Crustacés, mais qu'elle y est généralement peu active. Je me propose actuellement de donner les résultats de mes recherches sur les autres enzymes qui, selon le schéma classique de l'uricolyse, conduisent la dégradation de l'acide urique jusqu'à l'ammoniaque; ces enzymes sont l'allantoïnase, l'allantoïcase et l'uréase.

L'allantoïnase et l'allantoïcase sont mises en évidence par la méthode classique de Schryver-Fosse basée sur le dosage colorimétrique de l'acide glyoxylique.

Les expériences, *in vitro*, sont menées, suivant le protocole de Nadir ([2]), sur des poudres de Crustacés séchés sous vide sur chlorure de calcium. On place, au bain-marie, une solution tamponnée de substrat à la concentration de M/100, contenant 1 % de matériel animal, dans les conditions de pH (7,3) et de température (38°) considérées de façon générale comme les plus favorables (3,4). Après 2 h, on évalue la quantité de substrat détruite.

Les résultats, portant sur 20 espèces de Crustacés, sont inscrits dans le tableau I où les activités de l'allantoïnase et de l'allantoïcase sont exprimées en pourcentage du métabolite détruit.

L'examen de ce tableau montre que l'allantoïnase est présente dans la moitié des cas environ, mais qu'elle est très inégalement répartie selon les différents Ordres. De plus, quand elle existe, son activité est très faible, et l'on peut se demander si elle joue un rôle physiologique important.

L'allantoïcase est presque toujours absente et, dans les trois cas où elle a été rencontrée, son activité est très faible.

Il faut noter également que, dans les témoins des expériences, la présence d'allantoïne ou d'acide allantoïque n'a pu être constatée en quantité appréciable. Ces substances ne semblent donc pas être des formes courantes de l'excrétion azotée.

L'uréase n'a été recherchée que qualitativement ([3]). Elle semble présente dans tous les cas examinés, mais il faut noter que son substrat peut également provenir du catabolisme protidique.

La répartition des enzymes de l'uricolyse est donc très irrégulière chez les Crustacés. On remarque, en particulier, que la Sacculine possède une uricase active, mais pas d'allantoïnase, ni d'allantoïcase. Par contre, le

TABLEAU I.

		Allantoïnase.	Allantoïcase.
	Sous-classe I : *Entomostracés.*		
1. Phyllopodes	: *Chirocephalus diaphanus* Prévost	o	o
	Artemia salina Leach	–	o
2. Cladocères	: *Daphnia pulex* Leyd	2,1	4,2
3. Cirripèdes	: *Balanus balanoides* L.	6	1
	Sacculina carcini Thomps	Traces	o
	Sous-classe II : *Malacostracés.*		
1. Isopodes	: *Idothea baltica* Pall	o	o
	Asellus aquaticus L.	o	o
	Lygia oceanica L.	o	o
	Oniscus asellus L.	o	o
2. Amphipodes	: *Lysianasa plumosa* Boeck	o	o
	Talitrus saltator Ment	o	o
3. Décapodes :			
Macroures	: *Crangon vulgaris* Fabricius	o	o
	Palæmon (Leander) serratus Fabr	8,2	o
	Nephrops norvegicus L.	o	o
Anomoures	: *Eupagurus bernhardus* L.	2,5	o
	Porcellana platycheles Penn	9,4	o
	Carcinus (Carcinides) mænas Penn	13	o
	Cancer (Platycarcinus) pagurus L.	17	o
	Maia squinado Risso	4	Traces

Décapode *Maia squinado*, qui n'a pas d'uricase, possède néanmoins un peu d'allantoïnase et des traces d'allantoïcase. Ces dernières enzymes semblent donc exister malgré l'absence de leur substrat. Enfin, c'est seulement chez les Daphnies et les Balanes, parmi les nombreuses espèces examinées, que toutes les enzymes de l'uricolyse ont été mises en évidence, mais leur activité semble fort limitée.

Les résultats obtenus montrent donc la répartition très irrégulière des différentes enzymes de l'uricolyse chez les Crustacés et leur trop faible activité, dans le cas où elles sont présentes, pour qu'on puisse leur attribuer avec certitude un rôle. On peut remarquer que ces conclusions s'accordent bien avec certains résultats selon lesquels l'acide urique est une forme non négligeable de l'excrétion azotée des Crustacés [5]; par contre, elles infirment l'opinion admise généralement selon laquelle tous les Crustacés doivent être considérés comme pourvus d'une chaîne complète des enzymes de l'uricolyse.

(*) Séance du 1er février 1965.

(1) R. BOULESTEIX, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3098.
(2) M. NADIR, *Étude comparée de quelques propriétés physiologiques de* Raphanus sativus (*Thèse 3e cycle*, Toulouse, 1959).
(3) A. BRUNEL, *Traité pratique de Chimie végétale*, Georges Frères, Tourcoing, 1949.
(4) P. RAZET, *Recherches sur l'uricolyse chez les Insectes* (*Thèse*, Rennes, 1961).
(5) G. PARRY, *Excretion*, dans : *The physiology of Crustacea*, ed. by T. Waterman, Academic Press, New-York and London, 1960.

(*Lycée Jules Verne, Nantes, Loire-Atlantique et Faculté des Sciences, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

PHYSIOLOGIE. — *Recherches sur le drainage veineux cérébral chez le Lapin. Leur intérêt en Pharmacologie.* Note (*) de MM. **Henri Duvernoy, Bernard Nicod, Jean-Georges Koritké** et **Pierre Magnin**, présentée par M. Robert Courrier.

Afin d'apprécier l'action sur le cortex cérébral d'une substance psychotrope, il fut nécessaire au cours de l'expérimentation chez le Lapin de prélever le sang veineux cérébral et plus particulièrement cortical; chez cette espèce la veine jugulaire interne étant peu développée, nous avons ainsi recherché par où s'écoule le sang veineux cérébral. Ces travaux furent justifiés par le peu de renseignements obtenus après une revue de bibliographie récente où il est admis simplement que le sang cérébral gagne la circulation générale par les branches de la veine jugulaire externe accompagnant les nerfs crâniens lors de leur sortie du crâne. Après injection du système veineux céphalique par une solution d'encre de chine et de gélatine, les dissections nous ont permis de faire les constatations suivantes qui sont expliquées par les figures 1, 2 et 3 :

Le sinus longitudinal supérieur reçoit le sang de la convexité des hémisphères; il est drainé par les sinus latéraux droit et gauche. Si le sinus latéral émet une petite branche qui, par le trou déchiré postérieur, va former la veine jugulaire interne, la plus grande partie du sang qu'il transporte atteint par le trou occipital, la veine vertébrale qui prend ainsi figure de principale voie de drainage du sang veineux cortical. Le point qui nous intéresse particulièrement ici est que, sur le système des veines vertébrales droite et gauche, est branché un réseau anastomotique constitué par une veine médiane située en avant des corps vertébraux et en partie cachée entre les muscles longs du cou. Cette « *veine prévertébrale* » rejoint en avant les veines vertébrales à travers la membrane occipito-atloïdienne antérieure; elle émet tout au long de son trajet vers l'arrière et en regard de chaque corps vertébral, des branches profondes qui à nouveau s'anastomosent aux veines vertébrales. Ainsi s'établit un vaste système anastomotique en échelle qui réunit les différents étages de la veine prévertébrale aux veines vertébrales voisines. La veine prévertébrale, déjà citée par U. Gerhardt (1909) [1] et W. Krause (1884) [2], permet ainsi après avoir récliné la trachée et l'œsophage, de prélever le sang veineux cérébral en grande partie cortical. Les études pharmacologiques dont les premiers résultats vont maintenant être exposés, utilisent cette méthode.

Recherches pharmacologiques. — Pouvant recueillir du sang cérébrofuge sur le lapin, animal courant de laboratoire, il est possible d'envisager les dosages de bon nombre de substances et d'électrolytes intervenant dans le métabolisme cérébral. Ces dosages peuvent être comparés à ceux obtenus

à partir du sang artériel cérébripète, permettant ainsi l'établissement de gradients artério-veineux cérébraux.

Nous nous sommes attachés personnellement à évaluer le gradient hémorespiratoire cérébral avant et après injection d'une drogue psycho-

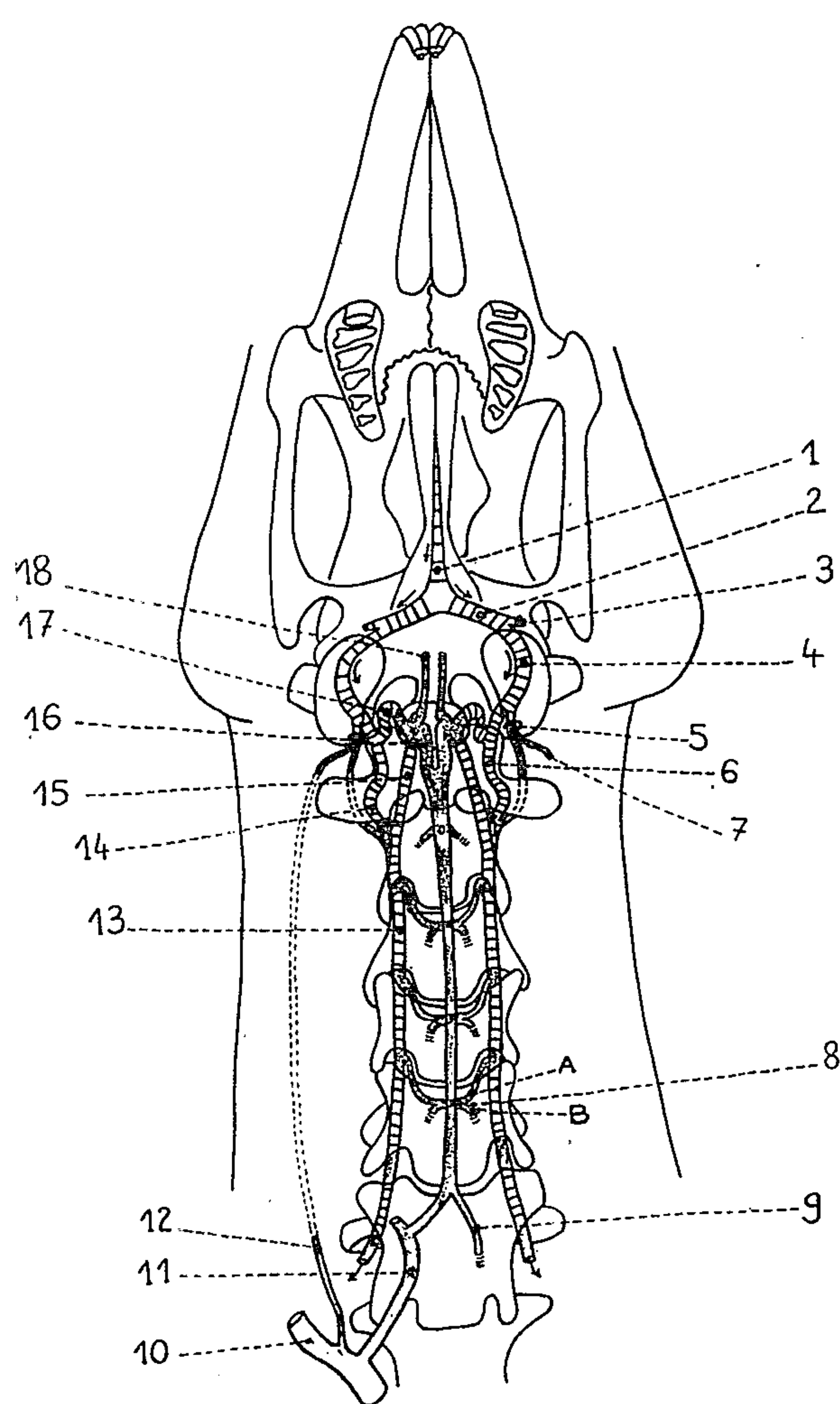


Fig. 1.

Fig. 2.





Fig. 3.

analeptique — l'amitriptyline — par le dosage des pressions partielles des gaz du sang, dans le but de proposer ultérieurement un critère d'activité cellulaire de l'ensemble des médicaments utilisés couramment en psychiatrie. Pour atteindre ce but nous avons eu à résoudre deux problèmes :

1° Obtenir du sang cérébral : ce problème a été résolu par la ponction de la veine prévertébrale.

2° Maintenir le lapin *non anesthésié* en régime stable pendant le temps d'expérimentation. Le lapin, placé sur une table opératoire est trachéotomisé après anesthésie locale et relié à une pompe à respiration dont on peut régler au départ le volume et la fréquence. La canule trachéale est enduite d'un anesthésique de contact. Nous injectons à des intervalles réguliers des doses de curare au lapin, maintenu ainsi en bonne résolution musculaire, et soumis à la ventilation qu'on lui impose. Un régime ventilatoire stable et constant est ainsi assuré pendant le temps de l'expérience limitée à 1 h. La trachée puis les plans cutanés sont ensuite suturés et l'animal remis dans sa cage.

Résultats. — Les résultats que nous exprimons ci-dessous correspondent aux moyennes des paramètres hémorespiratoires obtenues après 20 expérimentations. Le nombre restreint de celles-ci ne permet pas encore une évaluation statistique suffisamment valable.

Légendes des Figures 1, 2, 3.

Fig. 1. — Schéma représentant une vue inférieure de la tête et du cou chez le Lapin.

1, sinus longitudinal supérieur vu en transparence; 2, sinus latéral gauche; 3, sa branche antérieure; 4, sa branche postérieure ou sinus latéral proprement dit; 5, branche de ce sinus sortant du crâne par le trou déchiré postérieur et donnant naissance à l'étroite veine jugulaire interne (7); 6, veine vertébrale gauche recevant le sinus latéral; 8, branche profonde de la *veine prévertébrale médiane*, s'anastomosant avec la veine vertébrale (A) et à travers le corps vertébral, avec les plexus intrarachidiens (B); 9, branche de terminaison gauche de l'artère prévertébrale; 10, veine jugulaire externe; 11, veine thyroïdienne inférieure droite recevant la branche de division droite de la veine prévertébrale; 12, veine jugulaire interne; 13, veine vertébrale droite; 16, branche de division antérieure de la veine prévertébrale s'anastomosant avec la veine vertébrale, soit en regard du trou occipital (17), soit plus en arrière au niveau de l'axis (16); 18, branches nasales de la veine prévertébrale.

Fig. 2. — L'axe aérodigestif étant récliné, la veine prévertébrale est dégagée : 1, son extrémité antérieure; 2, tronc de la veine surcroisant le tubercule antérieur de l'atlas; 3, veine prévertébrale donnant naissance (4) à une branche profonde; 6, terminaison postérieure de la veine prévertébrale et son anastomose avec la veine thyroïdienne inférieure droite; 7, muscles longs du cou bordant la veine prévertébrale.

Fig. 3. — Agrandissement de la région de l'articulation de la tête, montrant : 1, la bulle tympanique gauche; 2, la veine prévertébrale croisant le tubercule antérieur de l'atlas; 3, l'apophyse articulaire supérieure droite de l'atlas s'opposant à la surface articulaire correspondante de l'occipital (4); +, crosse de la veine prévertébrale qui plonge dans l'extrémité supérieure du canal rachidien.

— *Avant injection d'Amitriptyline :*

	pO_2 (mm Hg).	pH.	pCO_2 (mm Hg).
Sang artériel..	98,4	7,43	39
Sang veineux cérébrofuge..	55,4	7,38	51

— *Après injection d'Amitriptyline :*

	pO_2 (mm Hg).	pH.	pCO_2 (mm Hg).
Sang artériel..	102	7,43	30
Sang veineux cérébrofuge..	45,4	7,33	57,5

On observe une stabilité d'ensemble des valeurs au niveau du sang artériel cérébripète. Par contre, au niveau du sang veineux cérébrofuge on observe :

— une diminution de la pression partielle en oxygène;

— une augmentation de la pression partielle en gaz carbonique, avec une tendance à l'accentuation de l'acidose.

Conclusion. — Il est encore prématuré de conclure sur ces données limitées d'autant qu'elles appellent une plus ample confirmation et l'étude concommittante d'autres paramètres.

Mais il semble que les perturbations notées plaident en faveur d'une modification du gradient hémorespiratoire artério-veineux cérébral après injection de l'apitriptyline.

Elles ouvrent, en tout état de cause, des perspectives d'investigations et d'explications des mécanismes d'action des drogues psychotropes au niveau des processus d'oxydo-réduction cellulaire.

(*) Séance du 25 janvier 1965.

(1) U. Gerhardt, *Das Kaninchen (Monographien einheimischen Tiere)*, W. Kliukhardt, Leipzig, 1909.

(2) W. Krause, *Die Anatomie des Kaninchens in topographischen und operativer Rücksicht*, 2e éd., W. Engelmann, Leipzig, 1884.

(Laboratoires d'Anatomie et de Pharmacologie, École de Médecine, 4, place Saint-Jacques, Besançon, Doubs.)

OPTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Sur la possibilité d'appliquer la théorie de la détectabilité d'un signal au calcul de certaines fonctions psychométriques.* Note (*) de M. **Raymond Crouzy**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Il importe d'abord de déterminer à quel phénomène doit être assimilée la variable de cette théorie. Dans le cas du seuil différentiel de luminances aux très faibles niveaux, on peut penser qu'il s'agit du nombre aléatoire d'impulsions nerveuses parvenant au « centre de décision ». La théorie doit alors être adaptée pour tenir compte du caractère discontinu du processus visuel. Tentative d'application numérique.

Une étude de la sensibilité différentielle de l'appareil visuel se traduit généralement par le tracé d'une courbe montrant la relation qui existe entre la variation liminaire de luminance ΔL (ou encore la fraction de Weber $\Delta L/L$) et la luminance d'adaptation L. C'est d'ailleurs ainsi que nous avons opéré, en vue d'une confrontation avec la théorie des fluctuations quantiques de Rose, à la suite d'une série de mesures effectuées aux luminances scotopiques et poussées jusqu'au voisinage du seuil absolu, tout en nous efforçant de ne mettre en jeu qu'une seule unité réceptrice ([1]).

Chaque point de la courbe $\Delta L/L = f(L)$ a exigé la construction préalable d'une courbe psychométrique (ou courbe de fréquences de « Vu ») résultant de 500 à 1000 réponses réparties entre cinq valeurs différentes de ΔL (dont la valeur zéro qui constitue le piège et permet de dénombrer les « fausses détections »), la valeur qui correspond à 50 % de « Vu » étant prise comme seuil. C'est dire que notre courbe finale ne rend compte que très partiellement de la masse de résultats enregistrés. De cette accumulation de données on peut espérer tirer un parti à la fois plus rigoureux et plus instructif en faisant usage de la théorie de la détectabilité d'un signal [([2]), ([3])]. Plus rigoureux car on éviterait l'emploi d'un rapport signal/bruit mal déterminé ainsi que l'application d'une formule de correction toujours arbitraire et plus instructif car on devrait pouvoir retrouver individuellement les courbes psychométriques correspondant à chaque niveau d'adaptation.

Le principe de cette théorie est rappelé dans la figure 1 : l'abscisse m correspond à l'effet d'une stimulation, la courbe F_1 (supposée être une courbe de Gauss) représente la distribution de cette variable au cours d'un grand nombre d'épreuves lorsque la stimulation est provoquée par le bruit de fond seul. Si un signal donné est ajouté au bruit, le résultat est alors représenté par la courbe F_2, déduite de F_1 par une translation qui dépend de la grandeur du signal. Si, après entraînement, le sujet décide de placer en M_c le point de coupure au-delà duquel il répondra « Oui », on voit que la fréquence de fausses détections sera donnée par l'aire hachurée située sous la courbe F_1 et la fréquence de « Oui » provoquée

par la présence du signal considéré correspondra à l'aire hachurée emprisonnée sous la courbe F_2.

Mais une question préalable doit être tranchée : à quel phénomène faut-il assimiler la variable *m*? En analysant le raisonnement ci-dessus, on voit que *m* représente la grandeur qui détermine directement le choix de la réponse. Pour certains auteurs, cette grandeur n'est autre que le nombre de quanta absorbés par le pigment visuel ([4]), toutefois, à la suite d'une étude critique de cette conception visant le cas du seuil différentiel de luminance au voisinage du seuil absolu ([5]), nous avons été amené à faire apparaître dans le schéma de la détection visuelle un niveau particulier que nous avons appelé « centre de décision ». Celui-ci marque la frontière entre les phénomènes à caractère aléatoire et les phénomènes

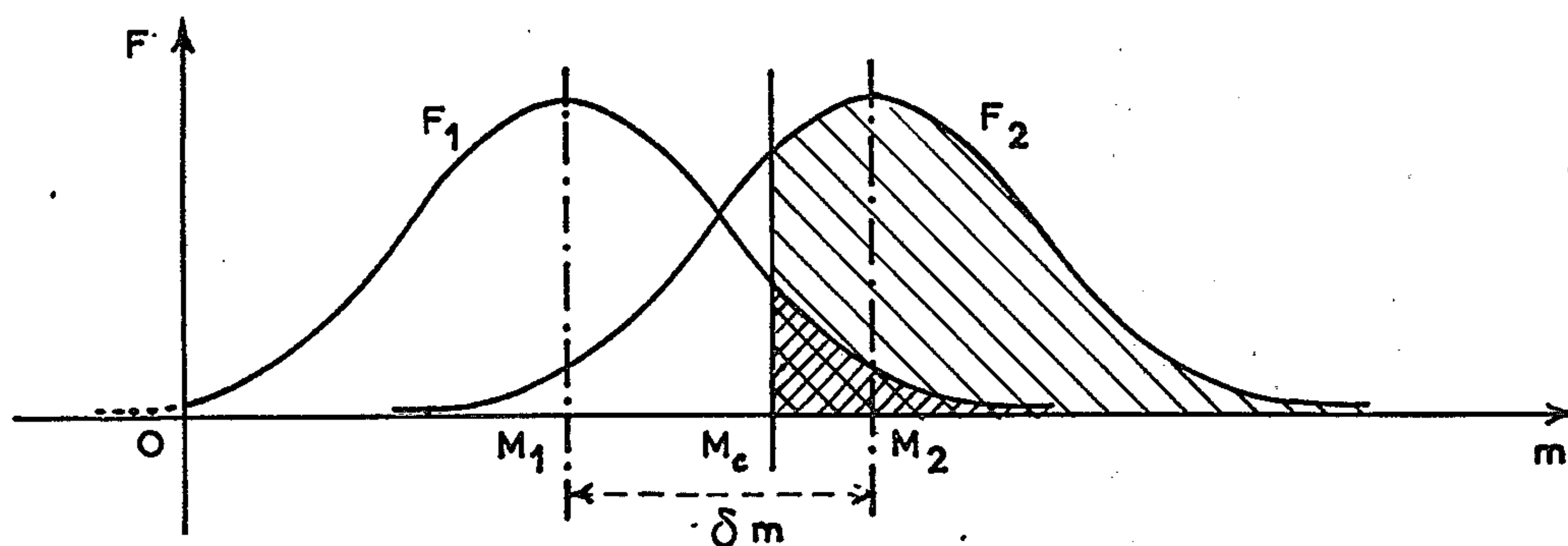


Fig. 1.

à caractère certain et il se caractérise par le fait qu'à partir de lui le résultat de l'épreuve est acquis d'une façon définitive (*fig.* 2). Nous avons admis en outre que les trois hypothèses ci-dessous se trouvent satisfaites :

1° l'information parvient au centre de décision sous forme de phénomènes distincts, identiques entre eux et dont le nombre seul est significatif, que nous appellerons « impulsions de sortie »;

2° le nombre de quanta absorbés restant peu élevé, on est suffisamment éloigné des conditions de saturation pour que ces impulsions soient considérées comme des événements indépendants;

3° il existe pour chaque quantum absorbé par la rhodopsine une probabilité constante de donner naissance à une impulsion de sortie, probabilité que nous désignerons par μ.

Dans ces conditions, il est facile de voir ([5]) que le nombre *m* d'impulsions qui parviennent au centre de décision à la suite d'une épreuve déterminée est (tout comme le nombre *n* de quanta absorbés) une variable aléatoire qui obéit à une loi de Poisson et c'est bien ce nombre qui détermine la réponse du sujet. Mais il apparaît alors que, pour cette application particulière, le schéma de la théorie générale (*fig.* 1) présente trois défauts :

1° il utilise une variable continue alors que *m* est un nombre entier;

2° il fait appel à des distributions de Laplace-Gauss alors que nous avons affaire à des lois de Poisson;

3° enfin, il considère un signal de grandeur constante alors que celui-ci doit, tout comme le fond, présenter des fluctuations incontrôlables qui modifient la loi de distribution. La courbe F_2 ne devrait donc pas être égale à la courbe F_1.

Toutes ces difficultés s'aplanissent si l'on rend à *m* son caractère de variable discrète : aux deux luminances à comparer L_1 et L_2 correspondent

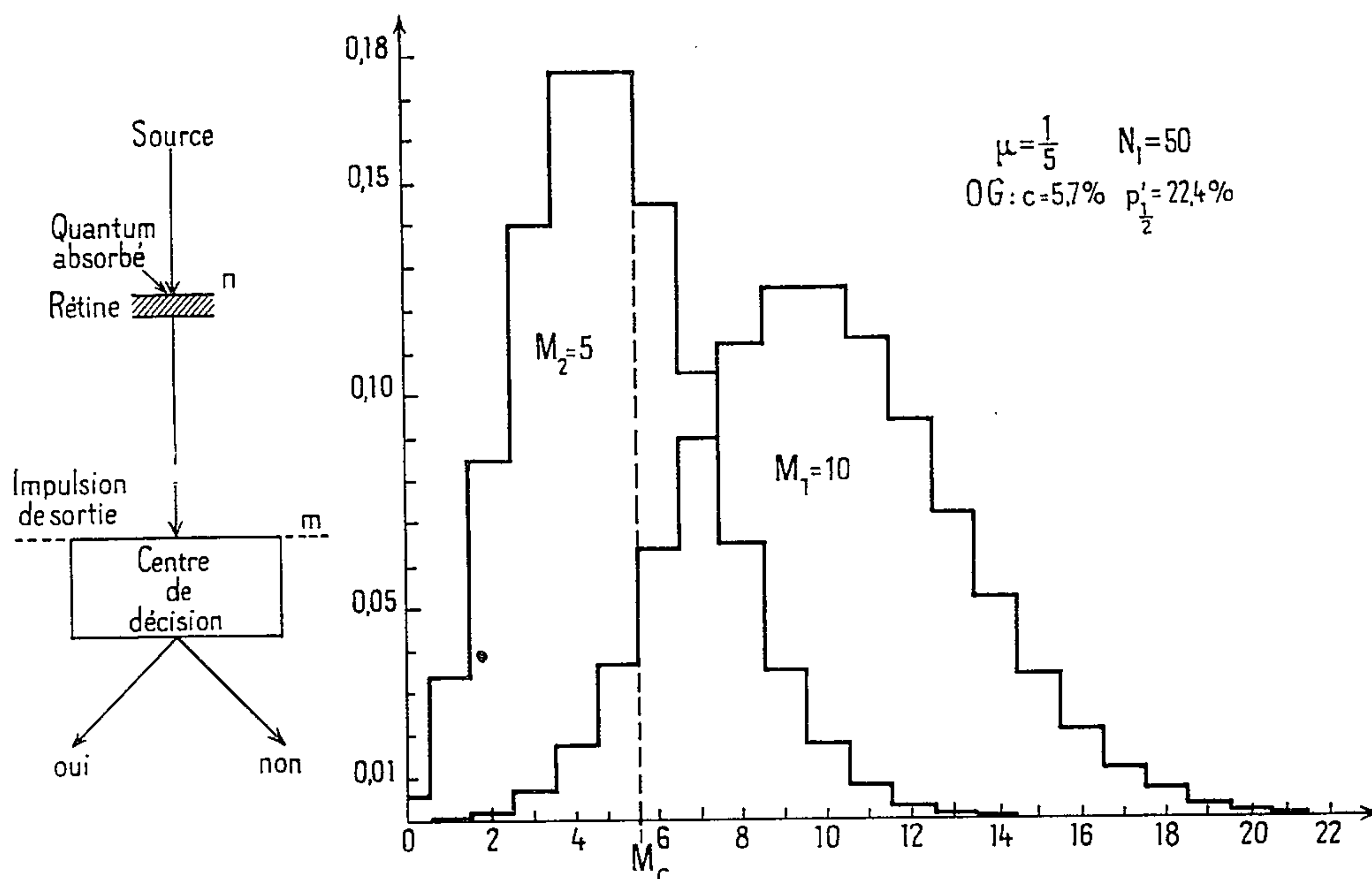


Fig. 2. Fig. 3.

des nombres moyens de quanta absorbés N_1 et N_2, donc des nombres moyens d'impulsions de sortie :

$$M_1 = \mu N_1 \quad \text{et} \quad M_2 = \mu N_2,$$

chacun de ces deux nombres suffisant à définir un diagramme de Poisson (*fig.* 3).

Ainsi, ce procédé permet, en principe, de prévoir les courbes psychométriques correspondant à un taux de fausses détections donné. En fait, et même en admettant que le schéma adopté traduise exactement la réalité, les applications numériques demeurent pour le moment incertaines : le calcul de N_1 et N_2 fait intervenir les limites de sommation rétinienne dans l'espace et dans le temps ainsi que le facteur d'absorption de la rétine. Seul, ce dernier est connu d'une façon satisfaisante. D'autre part en ce qui concerne la probabilité μ, on doit se contenter pour le moment de conjectures raisonnables.

Néanmoins, on peut dès maintenant constater certaines impossibilités et en tirer des indications. C'est ainsi qu'avec une luminance d'adaptation $L_1 = 1{,}5 \cdot 10^{-4}$ cd scotopiques par m^2, nous avons enregistré d'une part 5,7 % de fausses détections et d'autre part 22,4 % de Oui pour une variation — 1/2 de la luminance ([5]). Si l'on adopte 1° comme diamètre de l'aire de sommation, 0,2 s comme durée de sommation et 1/5 comme valeur de μ, on trouve, en chiffres ronds, $M_1 = 10$ et par conséquent $M_2 = 5$.

La figure 3 montre la disposition des deux histogrammes. Ici, la variation à déceler étant négative, la réponse sera Oui si m tombe *au-dessous* de la limite M_c. Imaginons que celle-ci soit placée entre 5 et 6 (réponse Non pour $m \geqq 6$ et Oui pour $m \leqq 5$). On devrait alors obtenir 6,7 % de fausses détections, ce qui est à peu près le nombre expérimental, mais on trouverait en même temps 61,6 % de Oui pour la variation — 1/2, ce qui est inadmissible. Un moyen d'échapper à cette incompatibilité consisterait à admettre l'existence d'un bruit interne ajoutant un nombre moyen M_i d'impulsions de sortie à M_1 et à M_2. Mais il n'est pas permis de conclure car on pourrait trouver d'autres combinaisons presque aussi satisfaisantes, par exemple en supposant le bruit interne inexistant et en donnant à M_1 une valeur faible, voisine de 2,8. Par contre, le jour où certains paramètres seront connus avec précision, la méthode permettrait de calculer des valeurs difficilement accessibles à l'expérience telles que la probabilité μ ou le bruit interne M_i.

(*) Séance du 30 novembre 1964.

([1]) R. Crouzy, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 559.
([2]) W. Peterson, T. Birdsall et W. Fox, *Inst. Radio Eng. Trans.* (Professionnal Group on Information Theory), 4, 1954, p. 171-212.
([3]) W. Tanner et J. Swets, *Psychol. Rev.*, 61, 1954, p. 401-409.
([4]) A. Rose, *J. Opt. Soc. Amer.*, 38, 1948, p. 196-208.
([5]) R. Crouzy, *Thèse Doct. Physique*, Paris, 1963.

(*Laboratoire de Physique appliquée,*
Muséum National d'Histoire naturelle,
43, rue Cuvier, Paris, 5e.)

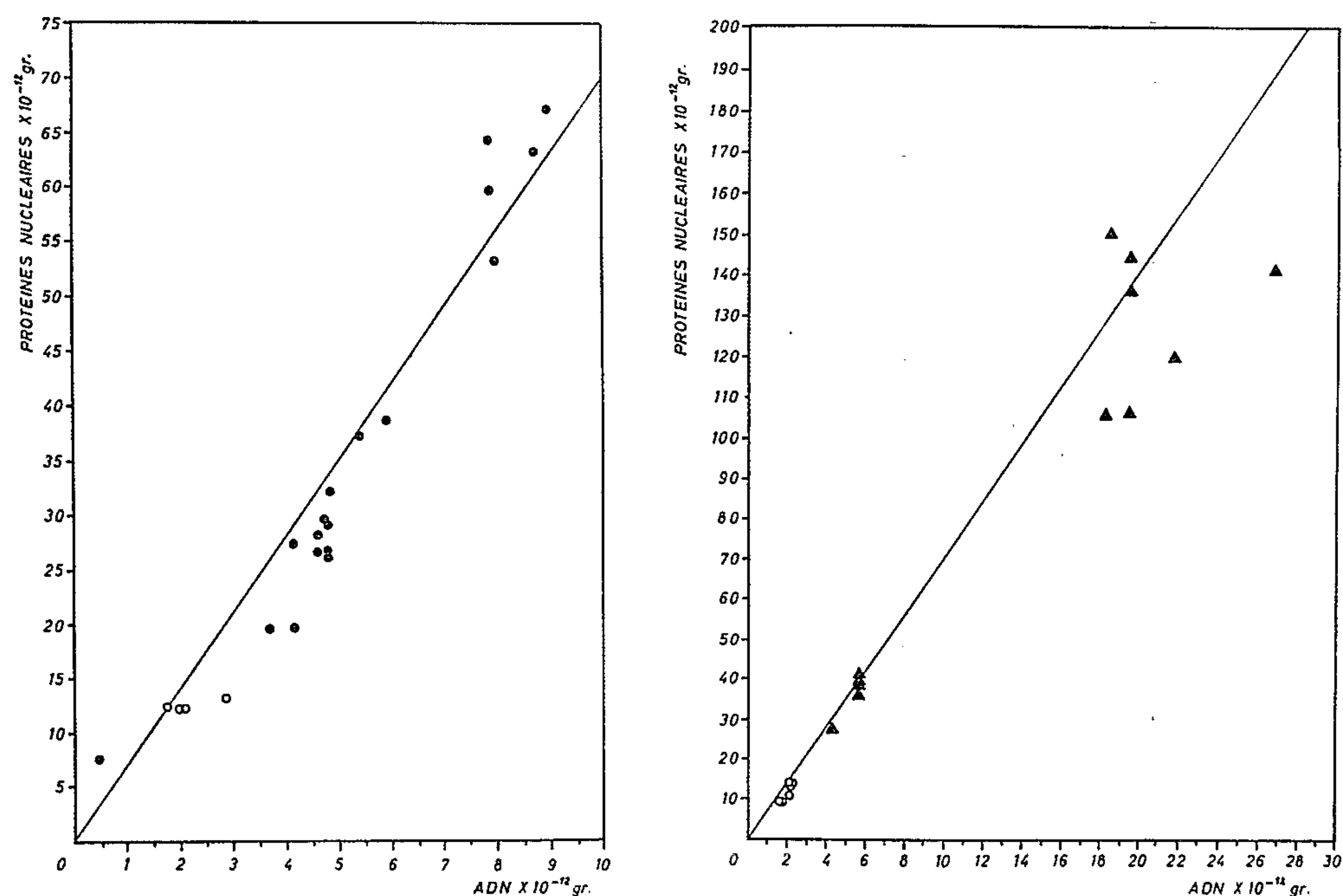
BIOLOGIE. — *Détermination de la teneur en protéines nucléaires totales et en acides désoxyribonucléiques dans des fibroblastes présentant diverses anomalies morphologiques du noyau.* Note (*) de M. **Roger Bassleer**, présentée par M. Robert Courrier.

Les teneurs en protéines nucléaires totales et en DNA ont été déterminées dans des fibroblastes embryonnaires cultivés *in vitro* et contenant soit deux noyaux égaux ou inégaux, soit un noyau octoploïde du point de vue des DNA. Les résultats indiquent que dans ce type cellulaire, les quantités de protéines nucléaires totales et de DNA sont dans un rapport voisin de 7/1, après fixation histologique. Cette valeur a été observée dans le cas de fibroblastes de Rat, de Souris et de Poulet.

Dans des cultures *in vitro* de fibroblastes embryonnaires de Souris croissant en présence de substances hétérospécifiques, en l'occurrence de l'extrait embryonnaire de Poulet, nous avions constaté antérieurement ([1]) l'existence de diverses anomalies telles que cellules binucléées, micronoyaux ou octoploïdie du point de vue des acides désoxyribonucléiques (DNA). Si la présence de substances hétérospécifiques dans le milieu de culture paraît bien favoriser, dans une certaine mesure, l'apparition de telles malformations cellulaires, celles-ci peuvent aussi être observées, bien qu'avec une fréquence moindre, dans des cultures réalisées en milieu homospécifique mais entretenues sans repiquage pendant 7 à 10 jours. C'est dans une série de telles cellules morphologiquement anormales rencontrées dans des cultures *in vitro* de fibroblastes embryonnaires de Souris, de Poulet ou de Rat, que nous avons déterminé la teneur en protéines nucléaires totales et la teneur en DNA. L'intérêt de ces mesures réside dans le fait que ces altérations nucléaires qui, remarquons-le, ne sont pas dues à l'action d'une substance toxique ajoutée au milieu de culture, permettent d'étudier la répartition des protéines nucléaires totales et des DNA à l'intérieur d'une même cellule entre deux noyaux de taille égale ou inégale; dans les cellules à noyau géant et octoploïde d'autre part, on peut analyser le comportement des protéines nucléaires totales au cours de la polyploïdisation. Les techniques de culture *in vitro* ainsi que la méthode de détermination de la teneur en protéines nucléaires totales dans des cellules individuelles, ont été décrites antérieurement [([2]), ([3])]. Rappelons brièvement que dans des cellules fixées, nous calculons d'abord le poids sec total du noyau par microscopie interférentielle puis la teneur en DNA du même noyau par cytophotométrie après réaction de Feulgen; cette dernière valeur, transformée en valeurs absolues, est déduite du poids sec nucléaire total; le résultat de cette soustraction correspond pratiquement à la quantité de protéines totales présentes dans ce noyau. En valeurs absolues, les teneurs diploïdes moyennes en DNA déterminées par méthode biochimique, pour la Souris, le Rat et le Poulet, sont respectivement de 5, 5,7 et $2,2.10^{-12}$ g selon C. Vendrely ([4]).

Les cellules utilisées dans le présent travail ont été préalablement fixées soit aux vapeurs d'acide osmique puis à l'alcool éthylique à 80 volumes % soit par congélation-substitution à l'alcool éthylique. Bien que la première fixation provoque une perte de matière sèche plus élevée que la seconde ([3]), les conclusions qu'on peut tirer de l'étude de cellules fixées par l'une ou l'autre de ces deux techniques sont assez comparables.

Dans la figure ci-dessous, nous avons rassemblé les résultats obtenus pour des fibroblastes binucléés (deux noyaux de taille égale ou inégale)



Relation entre la teneur en DNA et la teneur en protéines totales dans des noyaux de fibroblastes présentant diverses anomalies nucléaires morphologiques. Chacun des signes représente un noyau dont la teneur en protéines totales et la teneur en DNA ont été déterminées respectivement par microscopie à interférence et cytophotométrie après réaction de Feulgen. Dans le diagramme de gauche, noyaux de fibroblastes binucléés de Souris (●) ou de Poulet (O) fixés par vapeurs d'acide osmique puis à l'alcool éthylique à 80 volumes %. Dans le diagramme de droite, noyaux de fibroblastes de Rat (▲) binucléés ou géants (octoploïdes) et fibroblastes de Poulet binucléés (O) fixés par congélation-substitution. Dans les deux cas, la droite a été tracée en admettant, à titre d'hypothèse, pour le rapport protéines/DNA, une valeur de 7/1.

ou à noyau très volumineux, octoploïde du point de vue des DNA. Dans de tels noyaux, nous pouvons ainsi rechercher une éventuelle relation entre la teneur en protéines totales et la teneur en DNA. D'une manière générale, on constate d'emblée, non seulement pour une même espèce cellulaire mais aussi lorsqu'on compare les noyaux de fibroblastes provenant de Rat, de Poulet ou de Souris, que la teneur en protéines totales du noyau est approximativement proportionnelle à sa teneur en DNA. De plus, les différents points sont proches d'une droite hypothétique construite

en admettant pour le rapport des protéines nucléaires totales aux DNA, une valeur de 7/1. Dans le cas des cellules fixées par l'acide osmique et l'alcool éthylique (partie gauche de la figure), plusieurs points sont décalés vers le bas, par rapport à la droite; cela peut s'expliquer par le fait que cette fixation provoque une perte de matière sèche plus élevée que la congélation-substitution, comme nous l'avons signalé plus haut. La valeur du rapport protéines/DNA reste pratiquement identique, même dans le cas des cellules octoploïdes du Rat. Signalons ici que d'autres auteurs ont observé récemment que ce même rapport est de 7/1 à 8/1 pour des cellules normales ou de tumeur d'ascite de Souris (5). De plus, au début de l'interphase, ce rapport est aussi de 7/1 pour des cellules normales de Poulet (3); au cours de la préparation à la mitose, la valeur de ce rapport se modifie mais il est de nouveau de 7/1, lors de la préprophase car à ce moment, protéines nucléaires totales et DNA ont doublé tous deux. Cette relation entre la quantité de DNA et la quantité de protéines nucléaires dans le noyau pourrait donc avoir une signification biologique importante. On sait en effet que ce rapport se modifie fortement après action des rayons X [(6), (7)]; ces derniers auteurs ont récemment proposé d'expliquer l'inhibition des synthèses de DNA provoquée par les rayons X, par l'accroissement de la quantité de protéines dans le noyau par rapport à celle des DNA. Ajoutons aussi que la valeur normale du rapport protéines/DNA semble bien dépendre de la nature du tissu auquel appartient la cellule, la teneur en protéines du noyau pouvant varier avec la fonction cellulaire (8).

Voyons maintenant nos résultats avec plus de détails. Dans les fibroblastes de souris binucléés, les deux noyaux peuvent être égaux tant par la taille que par la teneur en DNA et en protéines. Ils proviennent de mitoses non suivies de cytodiérèse. Dans ce cas, chacun des deux noyaux a souvent la même teneur en DNA et en protéines que celle de noyaux de fibroblastes normaux en début d'interphase; parfois aussi chacun des deux noyaux a doublé sa teneur en protéines et en DNA, comme le font les noyaux se préparant à la mitose [*voir* notamment (3) et (9)]. Les deux noyaux d'une cellule binucléée peuvent en effet entrer en mitose simultanément ainsi que cela a été signalé antérieurement (10). Dans d'autres cas, le matériel protéique et les DNA du noyau préprophasique se sont répartis de façon inégale entre les deux noyaux fils et la cytodiérèse n'a pas eu lieu. Il est intéressant de constater dans de telles cellules, notamment lorsque le noyau principal est accompagné par un noyau de petite taille (micronoyau), que dans ce dernier, les quantités de protéines et de DNA sont réduites de façon approximativement proportionnelle et de plus, que le nombre et le volume des nucléoles y sont nettement plus petits que dans les noyaux habituels [*voir* aussi (11)]; parfois même, dans le cas de très petits noyaux, aucune trace de matériel nucléolaire n'est visible. Donc lors de la reconstitution post-télophasique de micronoyaux à partir d'un petit nombre de chromosomes ou de fragments de ceux-ci,

le matériel protéique, le matériel nucléolaire et les DNA se rassembleraient en quantités proportionnelles. L'existence d'une relation entre la teneur en protéines du noyau et le poids sec total de son matériel nucléolaire vient par ailleurs d'être décrite par nous récemment pour des cellules normales se préparant à la mitose ([12]). En ce qui concerne les fibroblastes binucléés de Poulet et de Rat, les deux noyaux étaient égaux par la taille et de teneurs en protéines et en DNA caractéristiques de noyaux diploïdes en début d'interphase. Enfin, les noyaux octoploïdes de cellules de Rat sont intéressants à plusieurs points de vue. En effet, leur taille ainsi que celle de la cellule où ils se trouvent peuvent être qualifiées de géantes; leurs teneurs en protéines nucléaires totales et en DNA sont pratiquement quatre fois plus élevées que celles des noyaux diploïdes et, comme nous l'avons vu plus haut, le rapport protéines/DNA y reste voisin de 7/1. De plus, le poids sec total de leur matériel nucléolaire est environ quatre fois plus grand que dans les noyaux diploïdes ([13]). A chaque génome correspondrait donc une quantité de DNA, de protéines nucléaires totales et de matériel nucléolaire caractéristiques de l'espèce cellulaire considérée.

(*) Séance du 1er février 1965.

([1]) R. BASSLEER, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2890.
([2]) R. BASSLEER, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3220.
([3]) R. BASSLEER, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2683.
([4]) C. VENDRELY, *Bull. biol. France et Belgique*, 86, 1952, p. 1.
([5]) B. M. RICHARDS et H. G. DAVIES, Communication personnelle, 1964.
([6]) D. KILLANDER, C. RIBBING, N. R. RINGERTZ et B. M. RICHARDS, *Exper. Cell Res.* 27, 1962, p. 63.
([7]) S. LEHNERT et S. OKADA, *Inter. J. Rad. Biol.*, 8, 1964, p. 75.
([8]) A. E. MIRSKY et S. OSAWA, *The Interphase Nucleus*, in *The Cell*, II, J. Brachet et A. E. Mirsky, 1961, p. 677.
([9]) R. BASSLEER, *C. R. Soc. Biol.*, 157, 1963, p. 2104.
([10]) S. CHÈVREMONT-COMHAIRE, *Arch. Biol.*, 64, 1953, p. 295.
([11]) R. BASSLEER, *Zeit. Anat. Entw.*, 123, 1962, p. 184.
([12]) R. BASSLEER, *C. R. Soc. Biol.*, 1964 (sous presse).
([13]) R. BASSLEER (en préparation).

(Institut d'Histologie et Centre Anticancéreux, Université de Liège, 20, rue de Pitteurs, Liège, Belgique.)

BIOLOGIE. — *Relation entre la thermogenèse et la sensibilité au* CO_2 *chez la Bruche du Haricot,* Acanthoscelides obsoletus *Say.* Note (*) de MM. **Jean-Marie Legay** et **Jacques Coulon**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

A la suite de la découverte d'un phénomène de sensibilité au CO_2 chez la Bruche du Haricot [Legay (1)] comparable à celui de la Drosophile, il a été montré que cette sensibilité était en relation avec l'âge des animaux et avec la température [Legay et Perrayon (2), Perrayon (3)]. Nous avons, par suite, tenté d'établir l'existence d'une liaison entre la sensibilité au CO_2 et la thermogenèse, c'est-à-dire l'un des aspects du métabolisme global.

Nous avons utilisé le microcalorimètre Calvet et Prat (4) que nous avons étalonné grâce à une source radioactive d'activité connue (une ampoule de ^{210}Po de 10 mCi) (5). L'appareil était placé dans une pièce climatisée à 22°C et 40 % d'humidité relative. La température à l'intérieur des cellules expérimentales était de 30°C. Les Bruches utilisées provenaient de la souche élevée au laboratoire depuis six ans sur haricots secs à la température de 27°C et avec une humidité relative de 50 à 70 %.

Des essais préliminaires, conduits sans distinction d'âge, nous avaient permis de constater une thermogenèse plus forte chez les mâles que chez les femelles d'environ 40 %. Pour cette raison, les sexes ont été séparés dans nos expériences. D'autre part, comme la sensibilité au CO_2 n'apparaît chez les Bruches que 5 jours après l'éclosion, les animaux étudiés furent choisis entre 5 et 8 jours.

Nous avons placé dans la cellule calorimétrique les Bruches deux par deux afin de mesurer une thermogenèse appréciable et d'éviter l'isolement pouvant conduire à un comportement anormal, une immobilité réflexe prolongée par exemple. Après enregistrement du flux thermogénétique pendant 1 h environ, les Bruches sont soumises au CO_2. Trois cas se présentent alors : les Bruches sont toutes les deux résistantes, toutes les deux sensibles, ou l'une sensible et l'autre résistante. Les résultats concernant cette dernière catégorie sont éliminés. Les courbes de thermogenèse des autres catégories sont planimétrées et un calcul simple nous permet de passer des aires ainsi estimées à leur équivalent en calories par gramme et par heure.

Le protocole expérimental est donc relativement simple, mais la longueur de préparation des expériences et l'exclusion d'une partie des résultats conduisent à un nombre limité et inégal de données numériques valables, qu'on peut résumer dans le tableau I.

La thermogenèse relative de la Bruche se révèle donc analogue à celle de nombreux autres insectes et invertébrés [Calvet et Prat (6)].

TABLEAU I.

Variations de la thermogenèse moyenne d'une Bruche en cal/g/h, selon le sexe et la réponse au CO_2.

(Les moyennes sont accompagnées de leur intervalle de confiance et du nombre d'individus étudiés.)

	Résistantes.	Sensibles.	Test t (entre paires).
♂.....	4,08 ± 0,34 (28)	2,76 ± 0,60 (22)	3,01-seuil à 5 % = 2,06
♀.....	2,97 ± 0,39 (50)	1,82 ± 0,18 (32)	3,99-seuil à 5 % = 2,04

Les différences selon le sexe et selon la sensibilité au CO_2 sont moins nettement significatives qu'on ne pourrait le croire à la lecture du tableau, car les calculs comme les mesures portent sur des paires d'individus. Si les moyennes n'en subissent pas de déformations, les variances sont au contraire minimisées; si bien que les intervalles de confiance réels sont plus larges. La forte variabilité individuelle observée dans la thermogenèse de nos animaux mérite donc d'autant plus d'être discutée.

Parmi les causes de variation, on peut envisager d'abord le *poids* des insectes. Nous n'avons trouvé aucune différence significative entre résultats groupés suivant le poids et ne considérons donc pas ce facteur comme important. Le *niveau d'activité* (Bruches actives, immobiles, en immobilité réflexe) n'a pu être estimé en cours d'expériences : le microcalorimètre n'est pas transparent, et tout moyen de contrôle autre que visuel (parmi ceux actuellement disponibles) introduirait dans les cellules de l'appareil d'importantes variations parasites. Le troisième facteur dont nous avons tenu compte est l'*âge* des animaux; il semble ne pas modifier significativement la thermogenèse; or la sensibilité au CO_2 augmente avec l'âge, mais est liée à une faible thermogenèse. La situation biologique étudiée comporte donc des interactions complexes entre phénomènes bien différents et qui entraînent nécessairement une variabilité importante.

Si la thermogenèse de la Bruche du haricot paraît plus forte chez le mâle que chez la femelle, plus forte aussi chez les résistants au CO_2 que chez les sensibles, il y a lieu de rester prudent sur l'interprétation physiologique de ces observations.

(*) Séance du 25 janvier 1965.

(1) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3347.

(2) *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1273.

(3) *Diplôme d'Études supérieures*, Lyon, 1961.

(4) Construit par la Société D. A. M. à Lyon, qui ont bien voulu apporter des modifications de détail à leur appareil.

(5) Prêtée par M. le Professeur Sarrazin, Directeur de l'Institut de Physique nucléaire.

(6) *Microcalorimétrie*, Masson et Cie, Paris, 1956.

(*Laboratoire de Zoologie expérimentale de la Faculté des Sciences de Lyon.*)

BIOLOGIE. — *Contribution à l'étude expérimentale de l'intervention des neurohormones dans le changement de sexe d'*Anilocra physodes (*Crustacé, Isopode*, Cymothoidæ). Note (*) de MM. **Pierre Juchault** et **Jean-Jacques Legrand**, transmise par M. Albert Vandel.

L'implantation chez des ♂ isolés, des intermédiaires et des ♀ d'*Anilocra physodes* d'un organe de Bellonci de ♂, prolonge ou restaure la phase ♂. La chaîne nerveuse agit dans le même sens, mais plus faiblement. La phase ♂ est sous la dépendance d'un taux élevé d'androstimuline neurohormonale. L'inversion sexuelle correspondrait à la chute progressive de ce taux au-dessous d'un certain seuil.

Les données concernant le rôle joué par les neurohormones dans la différenciation et les cycles sexuels des Crustacés sont encore peu nombreuses et ont trait principalement aux Décapodes. Depuis 1960, nous avons entrepris l'étude du contrôle de l'inversion sexuelle de l'Isopode hermaphrodite *Anilocra physodes* et nous avons pu montrer le rôle de la glande androgène dans le maintien de la phase ♂ (1). En 1962 (résultats non publiés), une première série expérimentale nous montrait d'autre part, le rôle joué par les neurohormones sur le déroulement des différentes phases sexuelles. Trilles (2) a retrouvé, chez un très petit nombre d'individus, des résultats analogues chez *Nerocila orbignyi.*

Étude expérimentale. — 1° *Implantation chez des ♂ isolés d'un pédoncule optique de jeune ♂.* — Le pédoncule optique est sectionné au niveau de la médulla interne; l'implantat comporte donc l'organe de Bellonci et une partie de la glande du sinus. En effet par suite de la structure complexe de cette dernière, il est très difficile d'en réaliser la dissection [Juchault et Legrand (3)]. 6 ♂ implantés ont été maintenus en vie pendant deux ou trois intermues, soit entre 58 et 90 jours. Ils ont tous présenté un maintien de la phase ♂. Dans tous les cas nous avons retrouvé le greffon vivant.

2° *Implantation chez des ♀ gravides et des intermédiaires d'un pédoncule optique de jeune ♂.* — L'implantat est identique à celui utilisé dans l'expérience précédente. 10 ♀ gravides et deux intermédiaires implantés ont été maintenus en vie pendant une durée minimale de 45 jours; six ont effectué une mue 52 à 99 jours après l'implantation. Les deux intermédiaires ont été sacrifiés respectivement après 66 et 154 jours d'implantation. Les deux intermédiaires et 8 ♀ ont présenté une restauration plus ou moins complète de la phase ♂. Elle est particulièrement nette au niveau de la gonade, où l'on observe une reprise de la spermatogenèse dans un ou plusieurs utricules, parfois même dans les six. De plus, la glande androgène présente des zones actives. L'étude histologique effectuée chez les 2 ♀ n'ayant pas montré de restauration de la phase ♂, a révélé une nécrose de l'implantat; par contre chez six des huit autres ♀ nous avons pu constater la survie du greffon.

3° *Implantation chez des ♀ gravides d'un pédoncule optique de ♀.* — Sur quatre individus ayant survécu suffisamment de temps pour effectuer une mue post-opératoire, 2 ♀ ont présenté une restauration partielle de la phase ♂. Les deux autres, par contre, n'ont présenté aucune modification. Le greffon a cependant été retrouvé vivant chez les quatre individus.

4° *Implantation chez des ♂ isolés et chez des ♀ gravides de l'organe de Bellonci de jeune ♂.* — L'implantat est constitué par l'organe de Bellonci qui est sectionné à la base de son pédoncule. Dans deux cas cependant nous avons laissé à la base de ce dernier une petite zone de tissu nerveux. 3 ♀ et 3 ♂ ont survécu à l'implantation et ont effectué une mue post-opératoire. Ils ont été sacrifiés de 45 à 100 jours après l'opération. Deux individus (1 ♂ et 1 ♀) ont présenté respectivement une prolongation et une restauration de la phase ♂. Il s'agit des individus dont l'implantat, retrouvé vivant, comportait une zone de tissu nerveux. Chez les quatre autres qui peuvent servir de témoins, l'implantat a été retrouvé nécrosé : ils ont présenté soit une évolution sexuelle vers la phase ♀ (2 ♂) soit une absence de restauration de la phase ♂ (2 ♀).

5° *Implantation chez des ♂ isolés et des ♀ gravides de la partie médiane du protocérébron de jeune ♂.* — Chaque pédoncule optique a été sectionné au niveau de la medulla interna et la portion du protocérébron comprise entre ces deux sections a été implantée. 4 ♂ et 2 ♀ ont survécu à l'implantation et ont effectué une ou deux mues post-opératoires. Les ♂, sacrifiés de 50 à 74 jours après l'opération, ont tous présenté une évolution sexuelle vers le type ♀. La glande androgène présente des zones de pycnose. L'exament du greffon, effectué chez trois individus, montre cependant une reprise parfaite. De même, chez les 2 ♀ implantées, aucun signe d'une restauration de la phase ♂ n'est décelable.

6° *Implantation chez des ♂ isolés et des ♀ gravides de ganglions thoraciques et abdominaux de jeunes ♂.* — Les implantats sont constitués soit par deux ganglions thoraciques reliés entre eux par leurs connectifs soit par les cinq ganglions abdominaux. L'implantation de ganglions thoraciques a été effectuée chez 2 ♂ et 5 ♀, qui ont été maintenus en vie pendant une durée variant de 68 à 91 jours et ont effectué une ou deux mues. Les 2 ♂ ont présenté un maintien de la phase ♂ et 3 ♀ une restauration, d'ailleurs faible, de cette phase ♂. Les deux autres ♀ n'ont pas présenté de modification. L'étude histologique de l'implantat d'une de ces ♀ a cependant révélé, comme chez les trois autres, une reprise parfaite. L'implantation des cinq ganglions abdominaux a été effectuée chez 1 ♀, qui a présenté une nette reprise de la spermatogenèse dans trois utricules, 95 jours après l'opération.

Discussion. — Carlisle [(4), (5)] a admis que, chez les Décapodes hermaphrodites *Lysmata seticaudata* et *Pandalus borealis*, la phase ♀ est inhibée

par une hormone anti-ovarienne, présente chez les ♂ et chez les ♀, et sécrétée par la *pars ganglionnaris* de l'organe X (MTGX). Carlisle ne pense pas que cette sécrétion agisse sur la glande androgène. Par contre, chez les ♂ de Décapodes gonochoriques, Démeusy et Veillet [6] et Otsu [7] ont démontré que les hormones du pédoncule oculaire inhibaient le développement mâle. Nos expériences 1 et 2 permettent d'affirmer que le pédoncule optique d'*Anilocra* en phase ♂ sécrète une substance qui prolonge la phase ♂ des ♀ isolés et restaure aussi la phase ♂ chez des ♀. Cette restauration est caractérisée par la redifférenciation et la réactivation de certaines portions de la glande androgène, dont la sécrétion est responsable de la reprise de la spermatogenèse. La sécrétion du pédoncule optique existe encore chez les ♀ mais est moins active (expérience 3) puisque, chez deux individus sur quatre, elle n'a pu provoquer la moindre redifférenciation mâle. D'après les résultats de l'expérience 4 la source de la sécrétion du pédoncule optique serait l'organe de Bellonci que nous avons précédemment [3] assimilé à la *pars distalis* de l'organe X (SPX), tout en précisant que sa sécrétion est beaucoup plus abondante chez les ♂ que chez les ♀, ce qui s'accorde avec les résultats des expériences 1, 2 et 3. L'étude histologique de 14 greffons constitués par le pédoncule optique (expériences 1 et 2) nous a toujours montré l'existence d'une abondante sécrétion au centre de l'organe de Bellonci, alors qu'aucune trace de la glande du sinus n'était retrouvée. Cette absence de glande du sinus ou de néoformations analogues dans les implantats confirme par ailleurs les résultats de l'étude anatomique concernant l'indépendance de l'organe de Bellonci et de la glande du sinus [3]. La chaîne nerveuse ventrale, qui possède également des cellules neurosécrétrices [3], a une action analogue à celle de l'organe de Bellonci, mais plus faible. Par contre la sécrétion de la région médiane du protocérébron ne maintient ni ne restaure la phase ♂ (expérience 5).

Ainsi chez *Anilocra physodes* la phase sexuelle dépendrait du taux de diffusion d'une *androstimuline* par l'organe de Bellonci et la chaîne ventrale. Tant que cette sécrétion est maintenue à un taux suffisamment fort, la glande androgène est stimulée et la phase ♂ persiste. Par contre, quand le taux commence à baisser, la glande androgène entre en dégénérescence et la phase ♀ s'installe progressivement. Il n'est pas exclu cependant qu'à côté de ce système stimulateur existe un système inhibiteur, analogue au système MTGX des Décapodes, dont la sécrétion pourrait s'accumuler dans la glande du sinus. L'existence d'un double mécanisme de contrôle de l'activité génitale a d'ailleurs été démontrée par Otsu [5] chez le Décapode *Potamon dehaani*. Par ailleurs les résultats obtenus chez *Anilocra physodes* ne sont pas sans rappeler ceux décrits par Naisse [8] chez *Lampyris noctiluca*. Ils rejoignent également l'hypothèse formulée par Vivien [9] concernant le rôle des sécrétions gonadostimulantes de l'hypophyse dans l'inversion sexuelle des Xiphophores; dans ce dernier cas cependant c'est la phase ♂ qui nécessiterait un taux de gonadostimuline plus fort.

(*) Séance du 25 janvier 1965.
(1) *C. R. 87e Congrès des Sociétés Savantes*, 1962, p. 1153-1157.
(2) *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1811.
(3) *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1491.
(4) et (5), *J. mar. Biol. Ass. U. K.*, 38, 1959, p. 481-491 et 493-506.
(5) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1104.
(6) *Embryologia Jap.*, 8, 1963, p. 1-20.
(7) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 799.
(8) *J. Physiol.*, 144, 1952, p. 349-351.

(*Laboratoire de Biologie animale
de la Faculté des Sciences de Poitiers
et Station Biologique de Roscoff.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Preuves du rôle de la régénération dans l'accélération du rythme des mues chez des crabes amputés de leurs péréiopodes.* Note (*) de Mme **Geneviève Vernet**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Le choc opératoire dû à l'amputation des péréiopodes chez le Crabe *Pachygrapsus marmoratus* ne provoque pas l'accélération du rythme des intermues, accélération qui a été observée chez ce crabe lorsqu'il est privé de ses péréiopodes. Cette augmentation du nombre des exuviations est liée à la régénération qui succède à l'amputation.

Nous avons signalé (1) l'accélération du rythme des mues chez les crabes de l'espèce *Pachygrapsus marmoratus* qui sont préalablement amputés de leurs huit péréiopodes; le raccourcissement des intermues de ces animaux par rapport à celles des animaux témoins peut être supérieur à 40 %.

Des exuviations prématurées ont été par ailleurs observées par Juberthie-Jupeau (2) chez des symphiles amputés de leurs antennes. Cependant cet auteur estime que le déclenchement de la mue doit être provoqué, non par la régénération, mais par le traumatisme causé à l'animal au moment de l'amputation (3).

Nous avons également pensé à cette possibilité dans le cas des crabes privés de leurs pattes ambulatoires; le choc opératoire consécutif à l'amputation pourrait en effet exercer une influence sur le cycle d'intermue sans que les phénomènes de régénération interviennent eux-mêmes. Nous avons en conséquence tenté deux expériences; commencées en mars 1964 elles se sont achevées en novembre de cette même année. Ce laps de temps de plusieurs mois permet de considérer les résultats acquis comme valables.

Les crabes ont été divisés en quatre lots d'environ 20 individus :

Lot A. — Les péréiopodes ont été coupés à l'aide de ciseaux fins, soit au milieu du propodite ou du dactylopodite, soit à la limite de ces deux articles. L'expérience a été rendue difficile du fait de la tendance à l'autotomie chez les crabes qu'on tente d'amputer dans un autre plan que ce plan d'autotomie (ces animaux sont alors inutilisables pour l'expérience); néanmoins un nombre suffisant d'entre eux a pu être utilisé.

Lot B. — Les péréiopodes ont été amputés dans le plan d'autotomie; quelques jours après l'apparition des bourgeons ces derniers étaient coupés à l'aide de ciseaux fins.

Lot C. — Chez ces animaux les pereiopodes ont été amputés dans le plan d'autotomie, mais, à l'opposé du lot B, les bourgeons ont été laissés en place.

Lot D. — Il était constitué par des animaux normaux.

Les lots C et D ont servi de témoins.

Tous ces crabes ont été élevés en eau courante et ont été nourris régulièrement.

Première expérience, concernant les crabes du lot A (péréiopodes coupés en dehors du plan d'autotomie). — Les cycles d'intermue sont nettement plus longs que ceux du lot C. Autant qu'on en puisse juger sur un nombre forcément limité d'animaux gardés en expérience, l'intermue serait un peu plus courte que chez les animaux témoins normaux (lot D).

Les morceaux amputés des péréiopodes ont régénéré à la mue suivante sans qu'il y ait eu de bourgeons préalables.

Le choc causé par l'amputation d'une partie de péréiopodes ne provoque donc pas une accélération du rythme des mues comparable à celle qui se produit chez les animaux dont les péréiopodes sont enlevés dans le plan d'autotomie; pourtant les deux catégories de crabes ont subi un traumatisme.

La régénération se produit dans les deux lots mais la quantité de tissus à reconstituer est forcément beaucoup plus grande lorsque la patte entière est enlevée que lorsque l'extrémité seule de la patte a été coupée.

On peut évidemment objecter que le choc causé par l'amputation est différent suivant le plan de coupure; c'est pourquoi nous avons effectué une deuxième expérience.

Deuxième expérience, concernant les crabes du lot B (animaux dont les appendices ambulatoires sont coupés dans le plan d'autotomie mais dont les bourgeons de régénération sont enlevés dès leur apparition). — Le cycle d'intermue a été très long, analogue à celui des animaux normaux (lot D).

Après que les individus eurent mué, des bourgeons ont réapparu à la place de ceux qui avaient été enlevés durant la première intermue; nous les avons alors laissés se développer normalement durant la deuxième intermue jusqu'à l'exuviation où ils se sont libérés.

La durée de la deuxième intermue fut comparable à celle des animaux du lot C, c'est-à-dire d'animaux amputés de leurs péréiopodes dans les mêmes conditions que ceux du lot B mais dont la régénération n'a pas été entravée.

Le traumatisme double (amputation des péréiopodes puis ablation des bourgeons) subi par ces animaux n'a donc pas été suivi d'une accélération du rythme des mues comparable à celle qui existe chez les animaux qui ont été privés de leurs pattes mais dont la régénération s'effectue normalement.

Par contre, lorsque la régénération est rendue possible après la première mue, la deuxième exuviation se produit prématurément, cela bien qu'aucun traumatisme récent ne soit intervenu.

En conclusion il semble bien que les processus de régénération soient eux-mêmes responsables de l'accélération du rythme des mues chez les crabes privés de leurs huit péréiopodes et que le traumatisme consécutif

à l'amputation n'intervienne pas. Il est probable que l'accélération du rythme des mues est proportionnelle à la masse des tissus régénérés. Pour avancer cette hypothèse nous nous appuyons sur les résultats de la première expérience : la mue est peu ou pas accélérée lorsque l'amputation est effectuée à la hauteur du dactylopodite.

Signalons également (M. Rouquette, résultats non publiés) que les processus de régénération n'influencent le cycle de la mue que lorsqu'au moins trois péréiopodes sont enlevés et sont mis en régénération.

(*) Séance du 1er février 1965.

(1) G. VERNET-CORNUBERT, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2268.
(2) L. JUBERTHIE-JUPEAU, *Gen. and Comp. End.*, 3, 1963, p. 31.
(3) L. JUBERTHIE-JUPEAU, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 658.

(Laboratoire de Biologie animale, S. P. C. N., Faculté des Sciences, chemin des Brusses, Montpellier, Hérault.)

ERRATUMS

—

(*Comptes rendus* des 16 et 23 novembre 1964.)

1° Note présentée le 9 novembre 1964, de MM. *Yves-Alain Fontaine* et *François Lachiver*, Sur l'ioduration, *in vivo*, des diverses protéines thyroïdiennes. Chez le rat normal ou hypophysectomisé, pages 3637-3640;

2° Note présentée le 16 novembre 1964, de MM. *François Lachiver* et *Yves-Alain Fontaine*, Sur l'ioduration *in vivo*, des diverses protéines thyroïdiennes. Chez le Lérot (*Eliomys quercinus* L.) en hibernation prolongée, pages 3851-3854 :

Au lieu de ioduration, *lire* dans le titre et le texte, iodation.

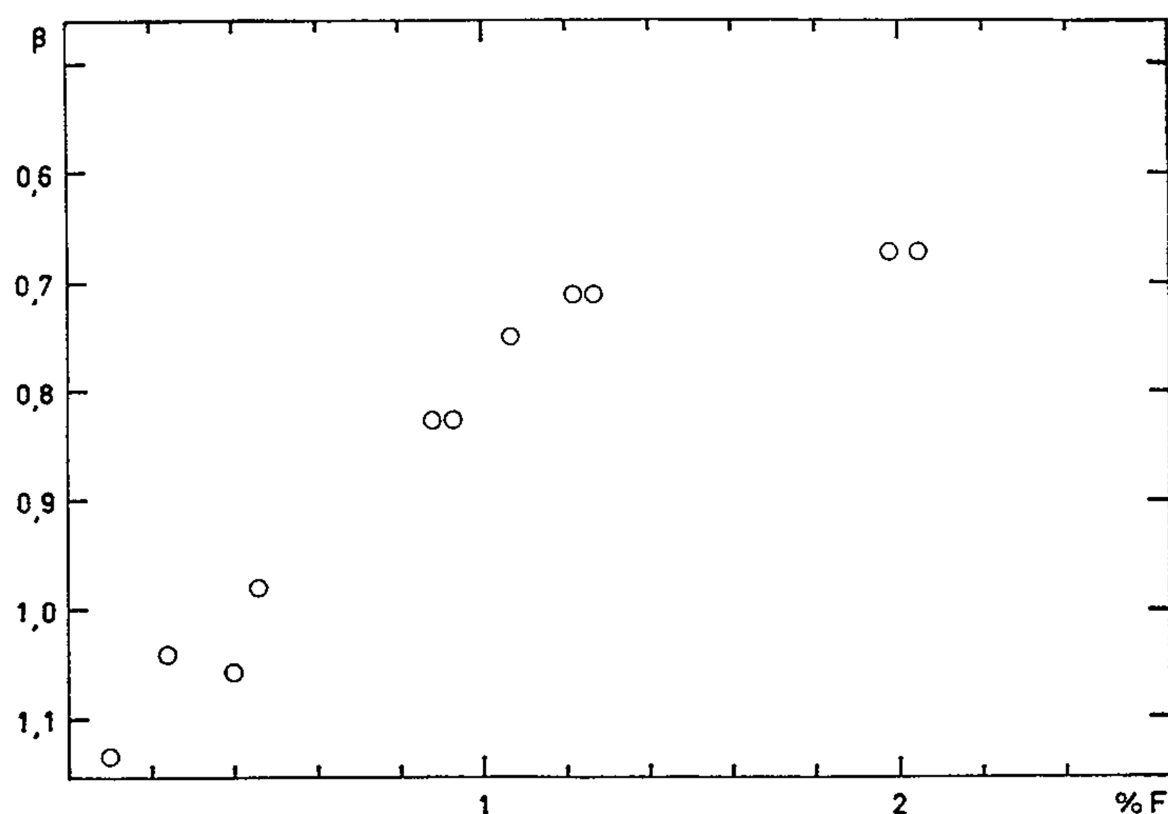


BIOPHYSIQUE. — *Données radiocristallographiques sur les changements de cristallinité en rapport avec le taux de fluor incorporé* in vivo *dans la substance minérale osseuse.* Note (*) de M. **Charles-Albert Baud** et Mme **Mina Moghissibuchs**, présentée par M. Albert Policard.

L'étude par diffraction des rayons X d'une série d'os fluorés *in vivo* montre que le degré de cristallinité de la substance minérale osseuse augmente rapidement lorsque sa teneur en fluor passe de 0 à 1,2 %, puis très lentement lorsque le taux de fluor s'élève de 1,2 à 2 %.

Dans une Note précédente [1] ont été rapportés les résultats de l'analyse radiocristallographique d'une série d'os fluorés *in vivo*, prouvant que le fluor était incorporé dans le réseau cristallin de la substance minérale osseuse. Il est intéressant de rechercher si cette incorporation de fluor modifie les processus de formation des cristaux; c'est le but des investigations brièvement rapportées ici.

Comme dans le travail précédent, le matériel a été constitué par des os d'une série de vaches qui avaient été nourries sur des pâturages contaminés par des retombées de poussières fluorées. Pour chaque échantillon d'os, dont la teneur en fluor avait été dosée chimiquement, le diagramme de diffraction des rayons X a été enregistré au moyen d'un diffractomètre Philips muni d'un discriminateur d'impulsions. Le degré de résolution des raies de diffraction (211), (112), (300), (202) a été utilisé pour déterminer leur largeur à demi-intensité β, suivant la méthode de Posner, Eanes, Harper et Zipkin [2]. D'après les calculs de ces auteurs il n'est pas possible d'établir, dans le cas du matériel considéré, si une augmen-



Variation de la largeur à demi-intensité des raies de diffraction (β) exprimée en degrés θ, en fonction de la teneur en fluor, exprimée en grammes pour 100 g de substance minérale osseuse. Le degré de cristallinité augmente lorsque β diminue.

tation de la finesse des raies correspond à l'accroissement de la taille des cristaux, à une diminution de leurs distorsions internes, ou à l'association de ces deux phénomènes; mais de toutes façons il s'agit d'un accroissement du degré de cristallinité.

La largeur à demi-intensité β diminue lorsque la teneur en fluor augmente, comme le montre la figure 1. Mais la variation n'est pas linéaire; β diminue rapidement tandis que le taux de fluor s'élève de 0 à 1,2 %, et beaucoup plus lentement de 1,2 à 2 %. Ces résultats montrent que, contrairement à l'opinion classique, l'incorporation de fluor s'accompagne d'une amélioration du degré de cristallinité de la substance minérale osseuse. Ils confirment les observations de Reynolds, Corrigan, Hayden, Macy et Hunscher (3) ainsi que de Posner, Eanes, Harper et Zipkin (2). Ils mettent de plus en évidence un fait important : au-delà d'un taux de 1,2 % l'effet du fluor sur la cristallinité devient très faible.

Cette augmentation du degré de cristallinité montre que sous l'action du fluor, il se forme dans la substance minérale osseuse, des cristaux plus gros ou plus parfaits, moins facilement attaquables par conséquent lors des processus de déminéralisation. Ce phénomène peut expliquer l'action favorable du fluor dans le traitement de maladies comme l'ostéoporose, récemment montrée par Rich, Ensinck et Ivanovich (4).

(*) Séance du 1er février 1965.

(1) C. A. Baud et S. Slatkine, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1801.

(2) A. S. Posner, E. D. Eanes, R. A. Harper et I. Zipkin, *Arch. oral. Biol.*, 8, 1963, p. 549-570.

(3) L. Reynolds, K. E. Corrigan, H. S. Hayden, I. G. Macy et H. A. Hunscher, *Amer. J. Rœntgenol.*, 39, 1938, p. 103-126.

(4) C. Rich, J. Ensinck et P. Ivanovich, *J. clin. Invest.*, 43, 1964, p. 545-556.

(*Institut de Morphologie, Faculté de Médecine, Genève, Suisse.*)

RADIOBIOLOGIE. — *Radiorésistance de la Limule* Xiphosura polyphemus *L. et modifications de ses acides nucléiques après irradiation X et* .γ Note (*) de MM. **Pierre Niaussat**, **Max Vachon**, **John H. Ebersole**, **Alain Soisson** et **Claude Grenot**, présentée par M. Maurice Fontaine.

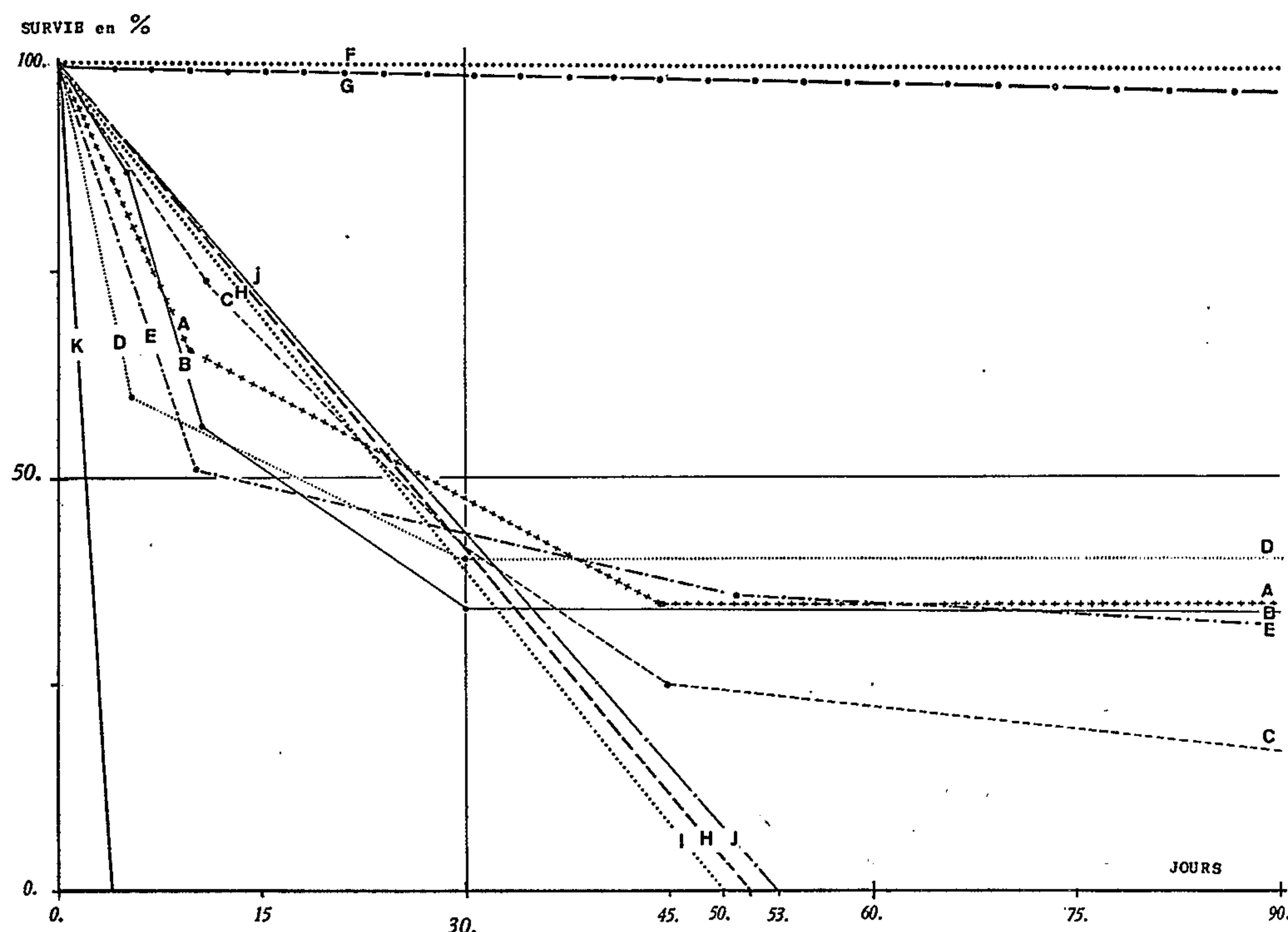
Des individus, matures et immatures, d'une espèce d'Arthropode marin panchronique *Xiphosura polyphemus* (L.) ont été soumis à des irradiations de doses variables. Une radiorésistance marquée, observée surtout chez les spécimens matures, semble d'autant plus élevée que les animaux sont maintenus dans des conditions de vie induisant une activité métabolique basse. Cette radiorésistance est cependant moindre que celle des Scorpions des zones arides. L'irradiation provoque chez la Limule, une chute marquée des acides nucléiques surtout en ce qui concerne le DNA des éléments figurés de l'hémolymphe.

Plusieurs travaux précédents ont permis à certains d'entre nous de souligner la radiorésistance élevée des Scorpions, spécialement celle des espèces vivant dans des biotopes arides [(1), (2), (3)]. Les Scorpions dont la morphologie externe, tout au moins, semble ne pas avoir évolué depuis les temps primaires, sont qualifiés de panchroniques. Il était donc intéressant de rechercher si d'autres espèces d'Arthropodes, phylogénétiquement stabilisées, présentaient également une radiorésistance remarquable. Nous avons choisi un autre Arthropode panchronique, mais marin, la Limule *Xiphosura polyphemus* (L.) afin de mettre en évidence sa sensibilité aux rayonnements ionisants X et γ et les variations de celle-ci en fonction des conditions d'élevage (âge, température, nourriture). De plus, nous avons recherché la richesse et la teneur des tissus en acides nucléiques avant et après irradiation (4).

Différentes Limules, mâles et femelles d'âge variable, ont été irradiées : individus matures de 30 à 40 cm de long, du bord antérieur du prosoma jusqu'à l'extrémité du telson, auxquels on peut attribuer, selon la classification de Shuster (5), un âge moyen de 9 à 10 ans et individus immatures dont la taille moyenne, 12 à 14 cm, correspond à un âge moyen de 3 à 4 ans. Ces Limules, pour la plupart, ont été mises en aquarium d'eau de mer artificielle ($d \neq 1015$) à une température maximale de 12°C, donc en biotope froid. A cette température, elles ne nécessitent aucune alimentation et, d'ailleurs, n'en acceptent aucune; leur conservation aisée dure plus de sept mois; elles nagent vigoureusement sur le dos ou se déplacent sur le fond. D'autres spécimens ont été également conservés en aquarium d'eau de mer artificielle, à la même densité, mais en biotope chaud. A cette température de 22°C, elles acceptent volontiers et régulièrement (tous les deux jours) de petits poissons comme nourriture (*Ammodytes tobianus* L.).

Les irradiations ont été pratiquées sur les animaux contenus dans une enceinte en matière plastique transparente (en présence d'une mince

couche d'eau, hydratant les branchies). Les Limules témoins, non irradiées, furent soumises à la même agression expérimentale, moins l'irradiation. Les Limules matures furent irradiées individuellement, les jeunes par groupe de trois à la fois. Les irradiations ont été réalisées en majorité avec une machine de Van de Graff (niveau d'énergie moyen : 0,7 MeV; niveau de pointe : 2 MeV; débit : 403 r/mn; contrôles dosimétriques au sulfate ferreux). Quelques individus matures ont été irradiés grâce à une source ^{60}Co (niveau moyen d'énergie : 1,25 MeV; débit : 133 r/mn; mêmes



Survie après irradiation de *Xiphosura polyphemus* (L.).

Spécimens jeunes : séries A à E; spécimens adultes : séries F à K. Les doses d'irradiation sont les suivantes : A, 5 000 r; B, 10 000 r; C, 20 000 r; D, 30 000 r; E, 40 000 r; F, 10 000 r; G, 20 000 r; H, 40 000 r; I, 60 000 r; J, 60 000 r. Toutes ces séries ont été élevées et irradiées à la température de 12°C alors que la série K (40 000 r) seule, fut élevée et irradiée à une température plus élevée, voisine de 22°C.

conditions de dosimétrie; doses d'irradiation variant, suivant les séries, de 5 000 à 60 000 r, en exposition continue).

Le dosage des acides nucléiques a été pratiqué, soit avant, soit après l'irradiation, après dissection et prélèvement séparé des tissus du soma, d'une part, et du gonadium plus ou moins intimement mélangé à l'hépatopancréas, d'autre part. Le dosage est effectué selon la méthode de Schmidt et Thannhauser ([6]). Les résultats en milligrammes pour les parties molles sont évalués en phosphore DNA et phosphore RNA. Pour les Limules jeunes, le dosage a été fait sur un lot de 6 à 10 animaux homogènes. Pour les adultes, chaque dosage correspond à un individu. L'hémolymphe (3 à

5 ml) a été prélevée par ponction du sinus cardiaque à la face dorsale de l'articulation entre prosoma et opisthosoma, sur la ligne médiane : sa coagulation est très rapide; le dosage des AN est effectué sur le caillot.

Résultats obtenus. — La survie, après irradiation de 5 000 à 60 000 r, est exprimée dans le tableau I pour les animaux conservés en biotope froid (≦ 12°C).

TABLEAU I.

Survie, après irradiation, de Limules élevées au froid.

	Limules immatures (≦ 3 ans).				
Série.....	A.	B.	C.	D.	E.
Dose administrée (*r*)......	5 000	10 000	20 000	30 000	40 000
Survie au 90e jour (%)...	33	33	20	40	32
Nombre d'animaux,.......	6	10	12	5	6

Témoins (5) : Survie illimitée

	Limules matures.				
Série.....	F.	G.	H.	I.	J.
Dose administrée (*r*).....	10 000	20 000	40 000	50 000	60 000
Survie au 90e jour (%)...	100	100	0	0	0
Nombre d'animaux.......	2	2	3	2	2
			(au 50e j.)	(au 48e j.)	(au 53e j.)

Témoins (6) : Survie illimitée

Nous n'avons observé la survie en biotope tempéré (22°C) que chez une Limule adulte : cette observation est donc à confirmer. Nous la citons néanmoins, en raison de la différence observée : après une irradiation à 40 000 r, la mort est survenue au bout de 5 jours au lieu des 50 jours constatés pour les animaux élevés au froid. Les résultats sont groupés dans le graphique.

Les acides nucléiques des parties molles des Limules ne révèlent pas de différences importantes entre les animaux immatures irradiés et les animaux témoins, du moins pour le DNA. Le RNA, par contre, semble significativement abaissé (*voir* tableau II).

TABLEAU II.

Acides nucléiques de Limules immatures avant et après irradiation (mg/100 g).

	RNA.	DNA.	
	Parties molles en général.	Gonadium.	Parties molles en général.
Limules témoins...........	12,61 $n = 10$	6,96 $n = 10$	7,13 $n = 10$
Limules irradiées (10 000 r).	8,91 $n = 6$	8,02 $n = 6$	8,12 $n = 6$

Le dosage des acides nucléiques de l'hémolymphe (caillot) révèle une disparition presque totale du DNA après une forte irradiation (*voir* tableau III).

TABLEAU III.

Acides nucléiques de l'hémolymphe de Limules avant et après irradiation (mg/100 g).

	Animaux jeunes.				Animaux adultes.			
	RNA caillot.		DNA caillot.		RNA caillot.		DNA caillot.	
Limules témoins.	3,95	$n=6$	13,42	$n=6$	2,05	$n=2$	1,55	$n=2$
Limules irradiées.	2,17	$n=6$	Indosable	$n=6$	Indosable	$n=2$	Indosable	$n=2$

(*) Séance du 1er février 1965.

(1) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4290.

(2) *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1177.

(3) *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3389.

(4) Le Dr. Waldo Schmidt, Curator emeritus au Smithsonian Institute, Washington DC, et le Dr. Carl Shuster nous ont aidés en ce qui concerne l'élevage des spécimens ayant servi à nos expériences et provenant de Woods Hole Marine Laboratory (Mas.).

(5) CARL N. J. SHUSTER, *Word's Nat. Sc. Bull.*, 28, 1964, p. 1.

(6) CL. PAOLETTI et R. TRUHAUT, *Techniques de Laboratoire* (*Loiseleur*), Masson et Cie, Paris, 1963, p. 1160.

(*Naval Medical Research Institute, Bethesda, Md, U. S. A.*;
Laboratoire d'Étude et de Recherches sur les Arthropodes irradiés,
Muséum national d'Histoire naturelle;
Centre d'Études des Zones arides, C. N. R. S.
et *Division de Bio-Écologie*
du Centre de Recherches du Service de Santé des Armées.)

PHYSICOCHIMIE BIOLOGIQUE. — *Un nouveau procédé de séparation et de détection des substances tritiées : l'électrophorèse autoradiographique en couche mince de gélatine photographique.* Note (*) de M. MAURICE LAMBIOTTE, présentée par M. Jean Roche.

Une seule opération suffit à réaliser la séparation électrophorétique de substances radioactives sur un film photographique imbibé de tampon et permet de les détecter avec une grande sensibilité, notamment dans le cas de produits faiblement radioactifs ou marqués au tritium.

Les techniques d'électrophorèse sur gel d'agar-agar sont maintenant d'application courante; elles permettent la détection des substances radioactives par apposition d'un film photographique. Il nous a semblé intéressant de réunir ces deux temps opératoires en un seul. Pour ce faire, nous avons pensé à réaliser la migration électrophorétique d'ions radioactifs au sein d'une émulsion photographique radiosensible. Nous espérions, par ce procédé, détecter des radioactivités plus faibles en un temps plus court et surtout permettre la localisation autographique des molécules tritiées avec une sensibilité considérablement accrue. Cette Note, qui rend compte de nos premiers essais d'électrophorèse en couche mince de gélatine photographique tamponnée, laisse entrevoir les possibilités de ce nouveau type de support.

Technique. — Nous avons utilisé le film à rayons X Kodirex, découpé en bandelettes plus ou moins larges selon le besoin et d'une longueur de 10 à 15 cm. La bandelette est plongée, à la température du laboratoire, pendant 20 mn dans le tampon choisi puis rapidement séchée entre deux feuilles de papier filtre. La bandelette de film est apposée sur une plaque de verre à laquelle elle adhère étroitement grâce à la couche de gélatine de sa face inférieure (utilisation de plaques de verre à chromatographie en couche mince de 20×20 cm et de 5×20 cm). On applique l'échantillon (de 1 à 5 μl) directement sur la gélatine humide, sans en entamer la surface; on peut éventuellement effectuer le dépôt après avoir desséché l'émulsion sur une bande étroite, en la mettant en contact quelques instants avec la tranche d'un papier filtre rigide. La plaque de verre servant de support est placée sur le couvercle d'une grande boîte de Pétri pleine de glace pilée, dans le compartiment central d'un bac à électrophorèse. Deux bandes de papier filtre, imbibées de tampon, assurent la jonction électrique entre les extrémités de la face supérieure du film photographique et les compartiments avoisinant ceux où plongent les électrodes. Une plaque de verre, identique à la précédente, est posée par dessus l'ensemble afin de limiter l'évaporation; son poids assure une bonne jonction électrique entre le papier filtre et la gélatine; l'épaisseur

des bandes de papier filtre empêche tout contact entre l'émulsion photographique et la plaque de verre servant de couvercle.

L'électrophorèse est réalisée avec un champ de 20 à 30 V/cm et quelques milliampères, appliqué suivant le cas de 10 mn à 1 h. La bandelette de film est rapidement séchée à l'aide d'un courant d'air chaud et laissée à l'obscurité jusqu'à son développement par les procédés habituels.

Toutes ces opérations sont évidemment menées en chambre noire, à la lumière filtrée d'une lampe adéquate.

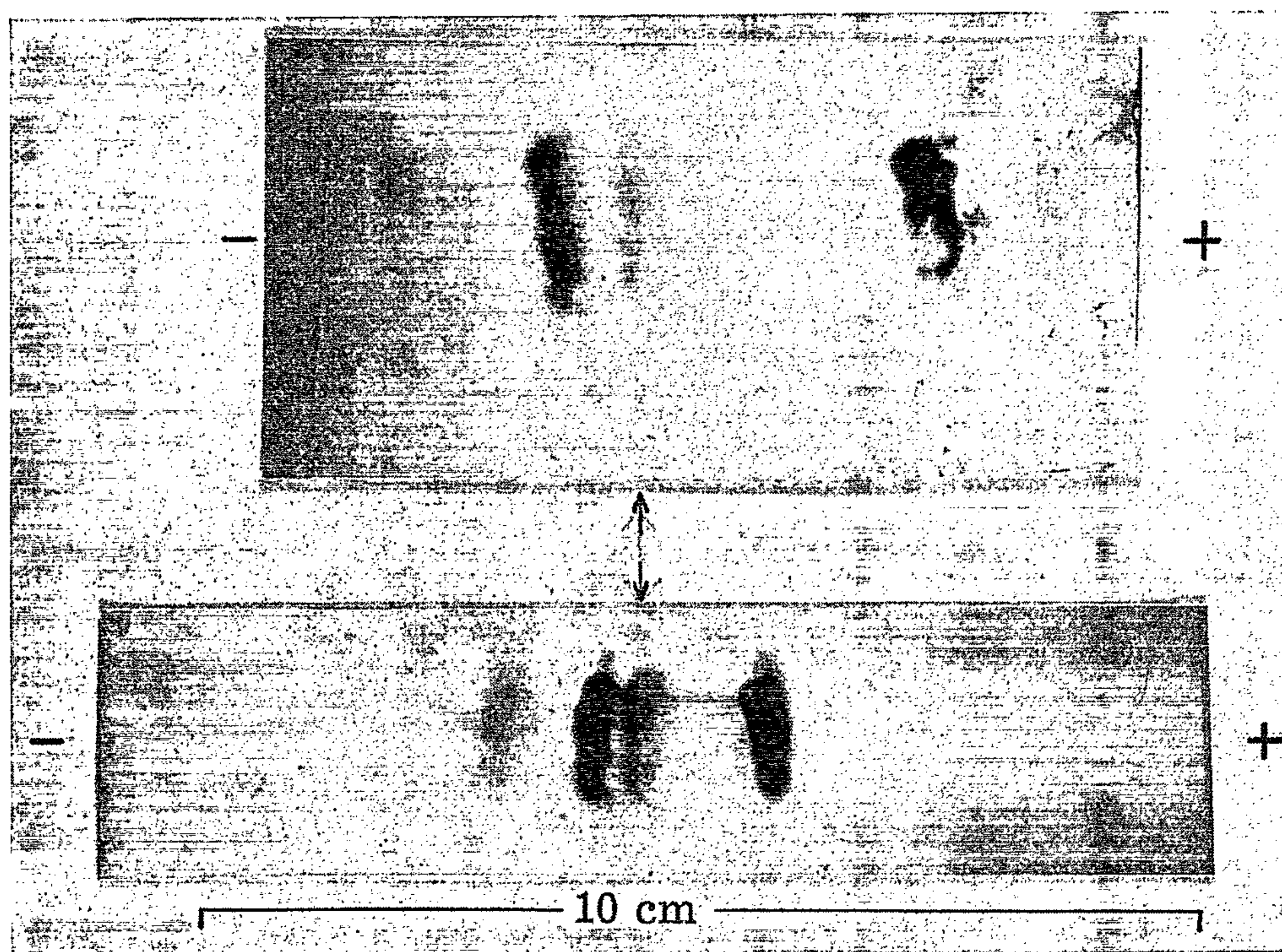


Fig. 1. — Séparation de l'histidine-^{14}C, de la valine tritiée et de l'acide glutamique-^{14}C. *En haut*, 28 V/cm pendant 60 mn; *en bas*, 20 V/cm pendant 45 mn. Pose de 20 h.

Résultats expérimentaux. — Les premiers essais ont porté sur la migration électrophorétique à pH 7,25 (tampon tris; 0,01 M, contenant 5 % de glycérol afin de réduire l'évaporation) de différentes substances seules ou en mélange : sulfate et taurine-^{35}S, taurocholate-^{14}C, acide succinique tritié, méthionine tritiée fortement radiolysée, etc. La figure 1 montre qu'il est ainsi possible de séparer et de détecter l'histidine-^{14}C, l'acide glutamique-^{14}C et la valine tritiée, à partir du mélange de ces trois acides aminés. Il en est de même avec le mélange de sulfate, d'acide cystéique et de taurine marquées au ^{35}S. L'adsorption est minime, la diffusion faible, les fronts sont nets et, à moins d'utiliser de très fortes activités, l'ion radioactif n'a pas le temps de laisser trace de son passage à travers l'émulsion photographique.

Nos recherches en cours visent à élargir cette méthode à la séparation de substances de P. M. plus élevés (acides nucléiques, protéines, etc.). Il faut s'attendre à ce que le pH retentisse sur les migrations, non seulement en jouant sur l'ionisation des molécules migrantes, mais également sur celles des différents groupes ionisables de la gélatine.

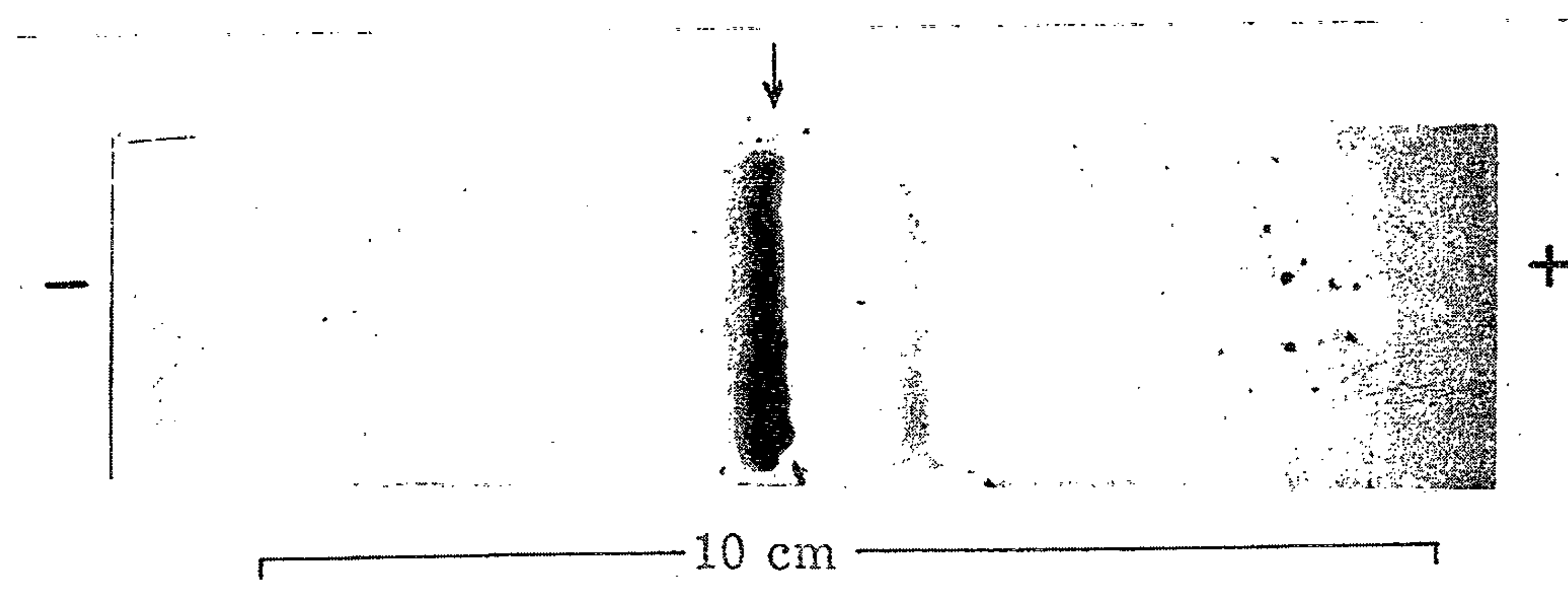


Fig. 2. — Électrophorèse autoradiographique de méthionine tritiée sur film tamponné. Une dose 10 fois plus forte n'a pu être révélée par contact après électrophorèse sur papier. Pose de 48 h.

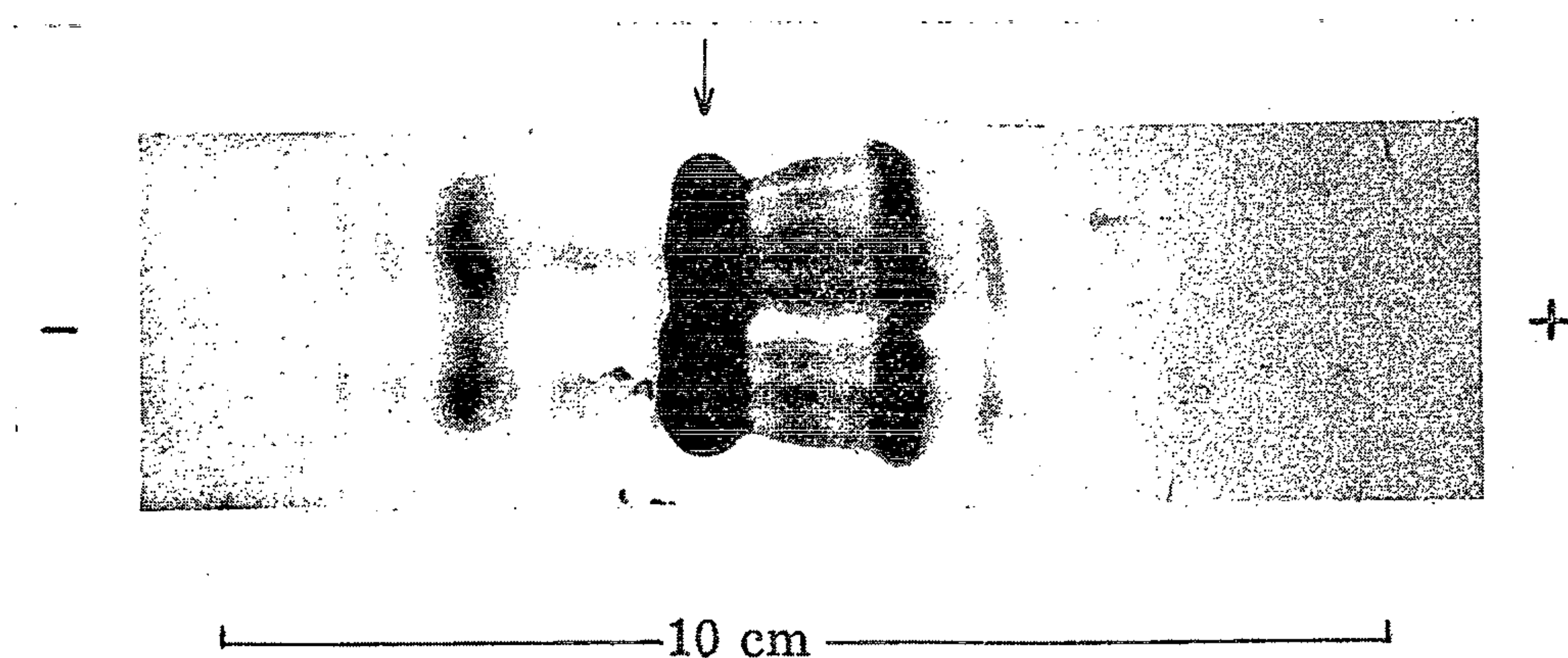


Fig. 3. — Électrophorèse autoradiographique de méthionine tritiée radiolysée de très forte activité spécifique.
23 V/cm pendant 60 mn. Pose de 7 jours.

Sensibilité de la détection. — Le contact intime des substances radioactives avec les grains de bromure d'argent, au sein même de la gélatine photographique où elles ont migré, assure à cette technique une sensibilité que traduit la brièveté des temps de pose nécessaires et surtout la possibilité de détecter la présence de substances marquées au tritium. Un essai d'autoradiographie par contact entre un film Kodirex et un électrophorégramme sur papier supportant de la méthionine tritiée s'est révélé négatif, alors que l'électrophorèse autographique sur Kodirex d'une dose 10 fois

moindre a permis d'obtenir un noircissement après 48 h de pose (*fig.* 2). Cette technique permet de détecter rapidement la présence d'impuretés radioactives ionisables au cours de la préparation ou de la conservation de molécules marquées, notamment au tritium. La figure 3, par exemple, reproduit une électrophorèse autographique de méthionine tritiée, trouvée radiolysée après trois années de conservation.

L'utilisation de gélatine photographique tamponnée en guise de support d'électrophorèse devrait permettre une estimation densitométrique des molécules ionisables tritiées.

Nous n'exploitons ici qu'un noircissement global visible à l'œil nu. Nous projetons maintenant d'utiliser, comme support d'électrophorèse autoradiographique, des plaques de verre revêtues d'une couche mince d'émulsion nucléaire tamponnée. La détection au microscope des traces individuelles provoquées par les ions radioactifs après leur migration permettrait de beaucoup reculer les limites de cette technique.

(*) Séance du 25 janvier 1965.

(*Centre de Recherches sur la Nutrition du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

BIOCHIMIE. — *Isolement dans l'urine humaine d'un nouveau métabolite de la corticostérone.* Note (*) de MM. **Jorge R. Pasqualini** et **Jean-Claude Legrand**, présentée par M. Robert Courrier.

Un nouveau métabolite de la corticostérone est isolé dans l'urine humaine, dans différentes conditions physiologiques et physiopathologiques, ainsi qu'après administration intraveineuse de 1.2-^{3}H-corticostérone. Ce stéroïde est plus polaire que la 6β-hydroxycorticostérone; il donne une réaction positive au bleu de tétrazolium mais il ne présente pas d'absorption à 240 mμ ni de fluorescence en milieu alcalin. La structure provisoire suggérée pour ce stéroïde est : 3α, 6β, 11β, 21-tétrahydroxy-5ξ-pregnane-20-one.

La corticostérone (11 β, 21-dihydroxy-pregna-4-ène-3, 20-dione) est excrétée principalement sous forme de glucosiduronates des dérivés tétrahydrogénés : tétrahydrocorticostérone (3 α, 11 β, 21-trihydroxy-5 β-pregnane-20-one), allo-tétrahydrocorticostérone (3 α, 11 β, 21-trihydroxy-5 α-pregnane-20-one) et tétrahydro-11-déhydrocorticostérone (3 α, 21-dihydroxy-5 β-pregnane-11, 20-dione) [([1]), ([2])], mais une partie de ceux-ci est éliminée sous forme d'ester-sulfates ([3]). L'hormone elle-même se trouve dans l'urine sous forme de 21-ester-sulfate ([4]). D'autres métabolites urinaires de cette hormone sont : la 6 β-hydroxycorticostérone [([5]), ([6])], la 6 β-hydroxy-11-déhydrocorticostérone ([5]) et des 20-dihydrodérivés (11 β, 20 α et 20 β, 21-trihydroxy-pregna-4-ène-3-one) [([7]), ([8])]. Dans ce travail nous présentons l'isolement d'un nouveau métabolite de la corticostérone.

Les urines de sujets normaux, de femmes enceintes, de sujets normaux après administration d'ACTH, d'angiotensine, de dexaméthasone ou de métopirone, ainsi que les urines de patients atteints de cirrhose éthylique, sont recueillies pendant 24 h, hydrolysées par le suc digestif d'*Helix pomatia*, et extraites par le dichlorométhane.

Un autre sujet normal reçoit 10 μCi de 1.2.^{3}H-corticostérone par voie intraveineuse et les urines sont recueillies pendant 24 h, extraites d'abord par le dichlorométhane, soumises à une hydrolyse enzymatique, et extraites par le dichlorométhane.

Les différents extraits sont chromatographiés dans le système chloroforme/formamide et la zone ayant un R_F (migration chromatographique en relation avec celle du cortisol) compris entre 0,35-0,15 est éluée et chromatographiée dans le système acétate de butyle-formamide-eau (5 : 1 : 1 v/v); la zone ayant un R_f 0,30-0,10 est éluée et chromatographiée de nouveau dans le système benzène-méthanol-eau (2 : 1 : 1 v/v); la zone ayant un R_F compris entre 0,30-0,15 est éluée. Ce dernier éluat

TABLEAU I.

R_F *du stéroïde isolé et de son acétate, avant et après oxydation chromique, dans différents systèmes chromatographiques.*

Stéroïdes.	Systèmes chromatographiques. I (*).	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Cortisol	1	1	1	1	1	1	–	–	–
6β-hydroxycorticostérone	0,51	0,35	0,47	0,32	0,40	0,65	–	–	–
Stéroïde isolé	0,24	0,26	0,26	0,19	0,20	0,32	–	–	–
6.21-diacétate de la 6β-hydroxycorticostérone	–	–	–	–	–	–	1,00	1,00	0,33
Acétate du stéroïde isolé	–	–	–	–	–	–	9,50	1,61	0,41
Produit d'oxydation chromique de l'acétate du stéroïde isolé	–	–	–	–	–	–	18,00	3,60	–

(*) I, chloroforme/formamide; II, acétate de butyle-formamide-eau (5 : 1 : 1 v/v), III, isooctane-butanol tertiaire-eau (10 : 5 : 9 v/v); IV, benzène-méthanol-eau (2 : 1 : 1 v/v); V, acétate d'éthyle-toluène-méthanol-eau (1 : 9 : 5 : 5 v/v); VI, chloroforme-benzène-méthanol-eau (1 : 1 : 1 : v/v); VII, ligroïne/propanediol; VIII, isooctane-toluène-méthanol-eau (4 : 1 : 5 : 5 v/v); IX, méthylcyclohexane-toluène (4 : 1 v/v) formamide.

est purifié sur colonne de gel de silice, faite dans le dichlorométhane, et élué avec des proportions croissantes du mélange acétate d'éthyle-dichlorométhane.

Dans les différents systèmes chromatographiques, on obtient une seule tache donnant une réaction positive au bleu de tétrazolium. Le stéroïde isolé est formaldéhydrogène mais il ne présente pas d'absorption à 240 mμ ni de fluorescence en milieu sodique; la réaction à la phénylhydrazine est négative ([9]).

TABLEAU II.

Évaluation urinaire du stéroïde isolé dans différentes conditions physiologiques ou physiopathologiques.

Sujets.	Nombre de cas.	Stéroïde isolé (μg/24 h) (moyenne).
Normaux	12	8 ± 2
Après administration d'ACTH (40×2 U. I.)	9	32 ± 10
Après administration de dexaméthasone (3 mg pendant 5 jours)	10	1,5 ± 1
Après perfusion d'angiotensine (50 μg pendant 6 h)	3	10 ± 5
Après administration orale de métopirone (6 doses de 500 mg)	1	Traces
Grossesse à terme	2	50 ± 5
Cirrhose éthylique	9	9 ± 5

Le tableau I donne le R_F du stéroïde isolé dans six systèmes chromatographiques différents.

Après acétylation par le mélange anhydride acétique-pyridine, on obtient un acétate qui est moins polaire que le 6.21-diacétate de la 6 β-hydroxy-corticostérone. Ces résultats sont aussi indiqués sur le tableau I. Ce tableau donne également les migrations chromatographiques du produit obtenu après oxydation chromique de l'acétate du stéroïde isolé. Après oxydation par le bismuthate de sodium, le produit d'oxydation, chromatographié dans le système chloroforme/formamide a un R_F 0,11.

Après administration de 1.2-^{3}H-corticorticostérone, on isole dans l'urine, un métabolite radioactif qui a la même migration chromatographique, avant et après acétylation, que le stéroïde obtenu dans les urines de base. Dans la fraction libre, la radioactivité du stéroïde isolé correspond à 0,02 % de la dose administrée, et dans la fraction conjuguée, à 0,12 %.

Le tableau II donne les variations des taux urinaires du stéroïde isolé dans différentes conditions physiologiques et physiopathologiques.

Discussion. — Le stéroïde isolé présente une réaction positive au bleu de tétrazolium; cette réaction correspond quantitativement au formol dégagé après oxydation périodique, ce qui montre la présence d'une chaîne latérale α-cétolique. La réaction de Porter et Silber est négative, ce qui indique l'absence d'une fonction 17 α-hydroxy. L'absence également d'une absorption à 240 mμ et d'une fluorescence à la soude, montre que le stéroïde isolé ne contient pas de fonction Δ_4-3-cétonique. L'acétate du stéroïde isolé est moins polaire que le 6.21-diacétate de la 6 β-hydroxy-corticostérone, ce qui suggère la présence de trois hydroxyles acétylables. La formation d'un acétate moins polaire après oxydation chromique montre la transformation de la fonction 11β-hydroxy en 11-céto, et la formation d'un produit plus polaire après oxydation bismuthique sur la substance isolée, suggère la formation d'une fonction carboxylique sur le C_{20}. Le fait que le stéroïde isolé a la même migration et subit les mêmes transformations chimiques que l'un des métabolites de la 1.2-^{3}H-cortico-stérone, prouve que ce stéroïde est un dérivé de cette hormone; cela est aussi confirmé après administration de 6 β-hydroxycorticostérone, l'un des métabolites de ce stéroïde ayant les mêmes caractéristiques que le stéroïde isolé ([10]). Il peut s'agir d'un isomère 5 β du fait qu'un deuxième métabolite moins polaire que celui-ci a été trouvé dans les mêmes extraits urinaires (recherches non publiées).

En conclusion, nous proposons la structure provisoire : 3 α, 6 β, 11 β, 21-tétrahydro-5 ξ-pregnane-20-one.

Il est intéressant à signaler que l'excrétion de ce stéroïde est stimulée par l'action de l'ACTH, qu'elle augmente dans la grossesse à terme, et qu'elle est diminuée après administration d'un inhibiteur de la 11 β-hydroxylase : la métopirone; la majeure partie de ce stéroïde se trouve sous la forme d'ester-sulfate (recherches non publiées).

(*) Séance du 1er février 1965.

(1) L. L. Engel, P. Carter et M. J. Springer, *Fed. Proc.*, 13, 1954, p. 204.

(2) J. C. Touchstone, H. Bulaschenko, E. M. Richardson et F. C. Dohan, *Arch. Biochem. Biophys.*, 52, 1954, p. 284.

(3) J. R. Pasqualini, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1929.

(4) J. R. Pasqualini, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1236.

(5) W. Nowaczynski, E. Koiw et J. Genest, *Can. J. Biochem. Physiol.*, 40, 1962, p. 1779.

(6) J. R. Pasqualini, *Arch. Biochem. Biophys.*, 106, 1964, p. 15.

(7) E. M. Richardson, H. Bulaschenko et F. C. Dohan, *J. Clin. Endocrin. Metab.*, 18, 1958, p. 666.

(8) H. Bulaschenko, E. M. Richardson et F. C. Dohan, *Arch. Biochem. Biophys.*, 87, 1960, p. 81.

(9) C. C. Porter et R. H. Silber, *J. Biol. Chem.*, 185, 1950, p. 201.

(10) J. R. Pasqualini (à paraître).

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté de Médecine, 45, rue des Saints-Pères, Paris, 6e.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Modifications apportées au lysozyme leucocytaire par la phagocytose.* Note (*) de Mlle **Michelle Hénon** et M. **Albert Delaunay**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Après phagocytose de microbes ou de grains d'amidon, on observe une diminution de l'activité lysozymique dans le sein des cellules sans augmentation proportionnelle dans le milieu ambiant. Après phagocytose de sphérules de polystyrène, il n'y a pas de diminution. Ces observations conduisent à penser qu'au cours de la phagocytose : *a.* il peut y avoir « consommation » du lysozyme et *b.* que cette « consommation » accompagne, non l'ingestion, mais la digestion des particules étrangères.

Les modifications métaboliques et enzymatiques qui prennent place dans les cellules au cours de la phagocytose ont fait l'objet, ces dernières années, de nombreux examens [(1) à (4)]. Un point, cependant, était resté dans l'ombre. Que devient le lysozyme pendant le processus en question? Son activité reste-t-elle constante comme l'est celle de diverses enzymes digestives (phosphatase acide, β-glucuronidase et cathepsine, etc.) ou bien le taux de la substance diminue-t-il comme celui de la phagocytine? S'il y a diminution, peut-on constater au même moment, quand l'épreuve a lieu *in vitro*, une augmentation de l'activité lysozymique dans le milieu où baignent les cellules? Les expériences que nous rapportons ci-dessous ont été entreprises dans le dessein de répondre à ces questions.

Elles ont porté sur des polynucléaires de *cobayes*. Parmi les animaux utilisés, certains étaient « normaux », d'autres avaient reçu, 48 h plus tôt, l'injection sous-cutanée d'une dose sublétale d'endotoxine typhique (1 mg pour un animal de 400 g). Si nous avons pensé à nous servir de cobayes intoxiqués, c'est que des expériences antérieures (5) nous avaient appris que, dans les leucocytes de ces animaux, le taux du lysozyme est anormalement bas. Dans tous les cas, les *cellules* étaient isolées par centrifugation d'exsudats péritonéaux provoqués par l'injection, faite 16 h plus tôt, d'une suspension stérile en eau physiologique de caséinate de sodium à 12 % (10 ml). Après deux lavages, elles étaient remises en suspension, soit dans du sérum frais de cobaye, soit dans une solution de Krebs-Ringer phosphate.

Les *corps phagocytables*, d'autre part, auxquels nous avons eu recours ont été des staphylocoques vivants (souche Twort), des grains d'amidon de riz, enfin des sphérules de polystyrène. Tous ces corps sont ingérés facilement mais, seuls, microbes et amidon sont passibles, dans un second temps, de digestion. Dans les expériences qui comportaient l'usage de microbes, ceux-ci étaient mis en présence de globules blancs dans la proportion de dix germes pour une cellule. Dans celles comportant l'emploi des grains d'amidon, la proportion était de 65 μg d'amidon par 10^6 cellules. Dans le cas du polystyrène, enfin, la proportion était de 1 mg de produit

pour une quantité de leucocytes correspondant à 10 mg de cellules pesées à l'état sec. Toutes nos expériences ont été effectuées dans de petits tubes. Le *milieu ambiant* était constitué, quand étaient utilisés les staphylocoques ou l'amidon, par du sérum frais de cobaye, quand était mis en œuvre le polystyrène, par une solution de Krebs-Ringer phosphate glucosée à 1 $^0/_{00}$. L'incubation a été, dans le cas des germes, de 30 mn, dans celui des grains d'amidon et des sphérules de polystyrène, de 1 h. Ce temps écoulé, un contrôle était fait, permettant d'évaluer l'importance de la phagocytose. Il reposait, soit sur un simple examen entre lame et lamelle (grains d'amidon, sphérules de polystyrène) soit sur des colorations par le bleu de Kühn ou le colorant de Wright. La phagocytose observée a toujours été très prononcée.

Mode de titrage, enfin, du *lysozyme*. — Le temps accordé pour la phagocytose étant écoulé, les préparations étaient reprises. Étaient reprises également des préparations témoins (suspensions cellulaires sans corps phagocytables). De chacune, l'élément figuré était séparé de l'élément liquide par centrifugation. Les cellules, après avoir été lavées par 20 ml de solution de Krebs-Ringer phosphate, étaient soumises à une centrifugation ménagée puis remises en suspension dans une quantité de tampon phosphate de pH 6,2, nécessaire et suffisante pour assurer la présence, dans 1 ml, de 5.10^6 cellules. Cette préparation subissait une série de congélations et de décongélations rapides, enfin, une centrifugation. L'activité lysozymique du surnageant, et aussi celle de l'élément liquide dont nous avons parlé plus haut, ont été évaluées par notre technique habituelle [6]. Les chiffres rapportés ci-dessous expriment l'activité exercée, soit par l'extrait de 10^6 cellules, soit par 1 ml de milieu ambiant qui correspond à celle produite par une quantité donnée de lysozyme de blanc d'œuf cristallisé.

		Activité lysozymique (μg).			
				dans le milieu ambiant	
Origine des leucocytes.	Nature du corps phagocyté.	dans les leucocytes témoins ayant subi l'incubation mais n'ayant pas eu à phagocyter.	dans les leucocytes ayant phagocyté.	avant phagocytose.	après phagocytose.
Cobayes normaux.	Staphylocoques.	0,97	0,70	1,35	1,38
	Grains d'amidon.	0,86	0,70	3,00	3,18
	Sphérules de polystyrène.	1,02	1,05	–	–
Cobayes intoxiqués par l'endotoxine typhique.	Staphylocoques.	0,85	0,73	1,41	1,45
	Grains d'amidon.	0,70	0,58	2,59	2,81
	Sphérules de polystyrène.	0,545	0,530	–	–

Nos résultats sont présentés dans le tableau ci-dessus. Ils représentent des moyennes (trois à six expériences dans chaque cas).

La lecture de ce tableau conduit aux conclusions suivantes :

1. L'activité lysozymique des polynucléaires de *cobayes normaux* est nettement diminuée après phagocytose de staphylocoques et de grains d'amidon. Cette diminution ne correspondant pas à une augmentation notable de la même activité dans le milieu ambiant, nous admettrons qu'il y a eu, dans les cellules elles-mêmes, consommation de lysozyme.

2. L'activité lysozymique des polynucléaires de *cobayes intoxiqués* par une endotoxine est également diminuée. La diminution observée est simplement plus faible, ce qui tient, peut être, au fait que l'activité existant au départ était elle-même moins accusée. Nous admettrons, cette fois encore, l'existence d'une consommation intracellulaire de l'enzyme.

3. En opposition avec ce qui précède, on ne note aucune diminution de l'activité lysozymique après phagocytose des sphérules de polystyrène, que les cellules aient été fournies par des cobayes normaux ou des cobayes intoxiqués. Ce fait, important, laisse penser que la « consommation » de lysozyme, au cours d'une phagocytose, doit prendre place, non pendant l'ingestion des particules étrangères, mais pendant leur digestion.

(*) Séance du 25 janvier 1965.

(1) S. Bazin, A. Delaunay et Cl. Avice, *Ann. Inst. Pasteur*, 85, 1953, p. 774.
(2) Z. A. Cohn et J. G. Hirsch, *J. Exp. Med.*, 112, 1960, p. 1015.
(3) G. Y. Iyer, M. F. Islam et J. H. Quastel, *Nature*, 192, 1961, p. 535.
(4) M. L. Karnovsky, *Physiol. Rev.*, 42, 1962, p. 143.
(5) M. Hénon, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6569.
(6) M. Hénon, A. Delaunay et S. Bazin, *Ann. Inst. Pasteur*, 107, 1964, p. 604.

(C. N. R. S. et Institut Pasteur, Service de Pathologie expérimentale, Garches, Seine-et-Oise).

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur les extrémités* N- *et* C-*terminales des anhydrases carboniques érythrocytaires humaines.* Note (*) de Mme **Claudine Marriq**, Mlle **Dominique Gignoux** et Mme **Georgette Laurent**, présentée par M. Jean Roche.

L'activité anhydrasique carbonique est liée, dans les hématies humaines, à trois protéines distinctes [(1), (2), (3)] désignées par anhydrases carboniques A, B et C (4). Alors que les enzymes A et B possèdent des propriétés très voisines [(1), (2)] et notamment une composition chimique [(5), (6)] et une activité spécifique [(1), (2)] pratiquement identiques, l'anhydrase carbonique C se distingue des deux précédentes par de nombreux critères, en particulier par une composition quantitative en aminoacides très différente [(5), (7)] et par une activité spécifique beaucoup plus élevée [(1), (2), (8)].

Poursuivant l'étude de la structure chimique comparée de ces trois enzymes, nous nous sommes proposés d'identifier leurs acides aminés N- et C-terminaux respectifs. Ce travail était en cours de réalisation lorsque Rickli et coll. (4), dans le laboratoire de J. T. Edsall, ont publié le résultat de recherches similaires mais portant uniquement sur les extrémités N-terminales des enzymes B et C et sur l'extrémité C-terminale de B. La présente Note rapporte les premiers résultats de nos recherches et leur comparaison avec ceux obtenus par Rickli et coll.

Les préparations pratiquement pures d'enzymes A, B et C que nous avons utilisées ont été obtenues selon des modalités décrites par ailleurs [(9), (10)].

Essai d'identification de l'acide aminé N-*terminal.* — Les extrémités N-terminales ont été recherchées par la technique au fluorodinitrobenzène de Sanger (11), sur des quantités de protéine de l'ordre de 0,5 μmole. Le protocole expérimental que nous avons adopté peut être brièvement résumé comme suit : après dinitrophénylation de la protéine (DNP-protéine), quatre types d'hydrolyse sont réalisés selon l'acide aminé dinitrophénylé (DNP-aminoacide) recherché :

1. 18 h dans HCl 6 N (DNP-aminoacides éthérosolubles);
2. 30 h » » » (DNP-aminoacides hydrosolubles);
3. 4 h » » » (DNP-glycocolle);
4. 4 h » » 12 N (DNP-proline).

La séparation des DNP-aminoacides éthérosolubles est effectuée par chromatographie bidimensionnelle sur papier dans le système « toluène-phosphate » de Biserte et Osteux (12), selon la technique décrite par Lévy (13). La recherche des DNP-aminoacides hydrosolubles comporte un temps opératoire pour chaque acide aminé. Après extraction de la phase aqueuse par l'acétate d'éthyle, la di-DNP-histidine est caractérisée

dans le même système chromatographique que les DNP-aminoacides éthérosolubles. L'α-DNP-arginine, extraite dans le *n*-butanol, est identifiée après séparation par électrophorèse sur papier en ammoniaque N et chromatographie en butanol acétique. Enfin, le DNP-acide cystéique est recherché, soit par électrophorèse sur papier en acide formique N [14], soit par chromatographie en butanol acétique, sur la protéine oxydée selon Hirs [15].

Ce mode opératoire a été appliqué dans sa totalité à l'étude des enzymes B et C; en raison de la difficulté d'obtention de l'enzyme A, seule l'hydrolyse 1 a pu être effectuée sur celui-ci. Aucun DNP-aminoacide correspondant à la dinitrophénylation du groupement α-NH_2 d'un aminoacide n'a pu être mis en évidence dans l'ensemble de ces recherches. Aussi, et en accord avec les résultats obtenus par Rickli et coll. pour les enzymes B et C, pensons-nous que l'acide aminé N-terminal des trois anhydrases carboniques A, B et C ne possède pas d'extrémité α-aminée libre.

Essai d'identification de l'acide aminé C-terminal. — Les extrémités C-terminales ont d'abord été recherchées par la technique d'Akabori [16], sur des quantités de protéine de l'ordre de 0,4 μmole. Après des temps d'hydrazinolyse allant de 5 à 15 h, les acides aminés présents dans le surnageant de la précipitation des hydrazides par la benzaldéhyde ont été caractérisés et dosés par deux techniques : d'une part, la méthode au fluorodinitrobenzène [17] pour les trois enzymes A, B et C, d'autre part, à l'aide de l'autoanalyzer Technicon en ce qui concerne les formes B et C. Après un temps d'hydrazinolyse de 15 h, nous avons dosé respectivement 0,4 mole de phénylalanine par mole de protéine pour A et B et 0,46 mole de lysine par mole de protéine pour C, ces valeurs n'ayant pas été corrigées pour les pertes. Nos résultats sont en parfait accord avec ceux de Rickli et coll. en ce qui concerne la forme B seule étudiée par ces auteurs.

L'identification de la lysine comme acide aminé C-terminal de l'anhydrase carbonique C a été confirmée par l'action de la carboxypeptidase B [18] qui, après 5 h de digestion, libère 0,35 mole de lysine par mole de protéine.

En résumé, nous avons confirmé les résultats de Rickli et coll. sur l'absence d'extrémité N-terminale libre dans les anhydrases carboniques érythrocytaires humaines B et C et nous avons étendu cette présomption à l'enzyme A. Par ailleurs, nous avons pu, comme les auteurs précités, identifier à la phénylalanine l'acide aminé C-terminal de B. Enfin, nous avons complété cette étude en caractérisant respectivement la phénylalanine et la lysine comme acide aminé C-terminal des anhydrases carboniques A et C.

Ces résultats fournissent de nouveaux arguments en faveur de la particularité structurale de la forme enzymatique C et de la profonde analogie de structure primaire des formes A et B [6].

(*) Séance du 1er février 1965.

(1) P. O. NYMAN, *Biochim. Biophys. Acta*, 52, 1961, p. 1.

(2) G. LAURENT, M. CHARREL, M. CASTAY, D. NAHON, C. MARRIQ et Y. DERRIEN, *C. R. Soc. Biol.*, 156, 1962, p. 1461.

(3) E. E. RICKLI et J. T. EDSALL, *J. Biol. Chem.*, 237, 1962, p. 258.

(4) E. E. RICKLI, S. A. S. GHAZANFAR, B. H. GIBBONS et J. T. EDSALL, *J. Biol. Chem.*, 239, 1964, p. 1065.

(5) P. O. NYMAN et S. LINDSKOG, *Biochim. Biophys. Acta*, 85, 1964, p. 141.

(6) G. LAURENT, D. GARÇON, C. MARRIQ, M. CHARREL et Y. DERRIEN, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6557.

(7) G. LAURENT, M. CASTAY, C. MARRIQ, D. GARÇON, M. CHARREL et Y. DERRIEN, *Biochim. Biophys. Acta*, 77, 1963, p. 518.

(8) B. H. GIBBONS et J. T. EDSALL, *J. Biol. Chem.*, 239, 1964, p. 2539.

(9) G. LAURENT, C. MARRIQ, D. NAHON, M. CHARREL et Y. DERRIEN, *C. R. Soc. Biol.*, 156, 1962, p. 1456.

(10) G. LAURENT, M. CHARREL, F. LUCCIONI, M. F. AUTRAN et Y. DERRIEN, *Bull. Soc. Chim. Biol.* (sous presse).

(11) F. SANGER, *Biochem. J.*, 39, 1945, p. 507.

(12) G. BISERTE et R. OSTEUX, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 33, 1951, p. 50.

(13) A. L. LEVY, *Nature*, 174, 1954, p. 126.

(14) O. P. THOMPSON, *Biochim. Biophys. Acta*, 29, 1958, p. 643.

(15) C. H. W. HIRS, *J. Biol. Chem.*, 219, 1956, p. 611.

(16) S. AKABORI, K. OHNO et K. NARITA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 25, 1952, p. 214.

(17) C. I. NIU et H. FRAENKEL-CONRAT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 5882.

(18) J. E. FOLK, K. A. PIEZ, W. R. CARROLL, J. A. GLADNER, *J. Biol. Chem.*, 235, 1960, p. 2272.

(Laboratoire de Chimie biologique,
Faculté de Médecine et de Pharmacie,
boulevard d'Alès, Marseille, 5e.)

IMMUNOCHIMIE. — *Activation des ribosomes spléniques et synthèse des anticorps*. Note (*) de M. **Gérassimos Pagoulatos**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'incorporation des acides aminés aux ribosomes lourds (polyribosomes) de la rate de lapin immunisé est étudiée par rapport au stimulus antigénique d'une injection anamnestique. L'activité de synthèse des ribosomes spléniques est parallèle à la synthèse des anticorps spécifiques : elle est induite ou inhibée par l'antigène. Un RNA-messager spécifique est tenu pour responsable de l'activation ou de l'inhibition de cette incorporation. L'action régulatrice de l'antigène sur la synthèse de cet RNA est envisagée.

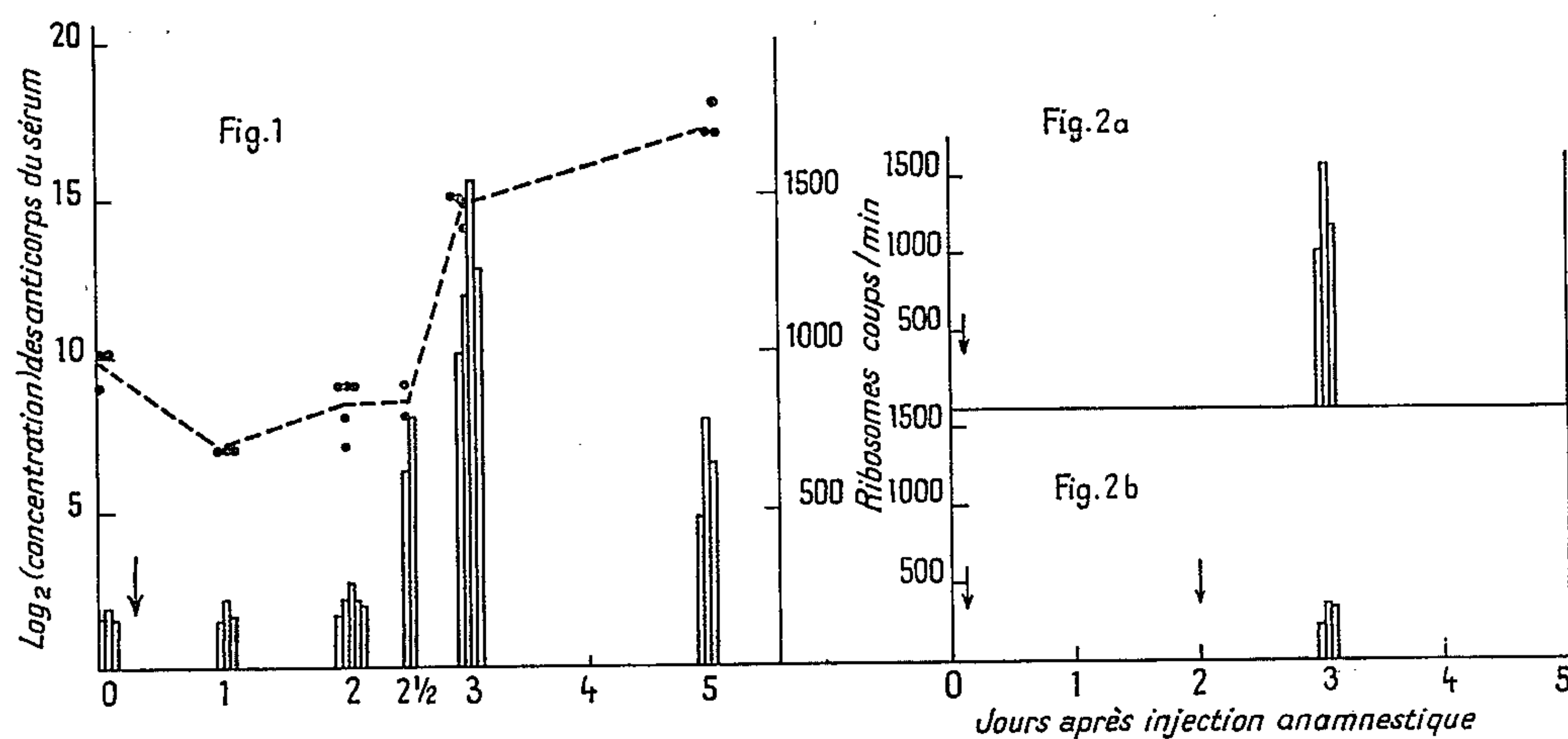
Il apparaît, actuellement, que les structures secondaire et tertiaire des protéines dépendent seulement de l'information contenue dans la séquence des acides aminés [(1), (2)]. La base chimique de la spécificité des anticorps pourrait donc être expliquée par une différence de séquence des acides aminés dans une partie de la molécule (3). Cette séquence spécifique orienterait la position de ponts disulfure et le plissement de chaînes polypeptidiques vers une configuration qui serait thermodynamiquement la plus stable [(1), (2), (4)]. Les données récentes sur la structure moléculaire des γ-globulines (γ 7 S) montrent, en effet, que le motif anticorps, formé par la contribution de deux chaînes polypeptidiques différentes, n'occupe que les deux extrémités de la molécule (5). La dénaturation complète de ce fragment actif a été démontrée comme réversible, sa conformation doit donc être déterminée par sa séquence en acides aminés [(2), (4)]. Or, dans la conception actuelle de la synthèse protéique, l'information pour une séquence déterminée d'acides aminés est transportée par un RNA-messager qui, s'attachant sur les ribosomes, forme l'unité fonctionnelle pour l'incorporation de ces aminoacides dans une chaîne polypeptidique.

Nous avons démontré que de telles unités actives pour la synthèse protéique (ribosomes lourds) sont plus nombreuses dans la rate immunisée que dans la rate normale (6). Dans cette Note, nous essayons de mettre en évidence, d'une part leur formation pendant la période d'induction consécutive à une injection anamnestique d'antigène et, d'autre part, le rapport de ce phénomène avec l'augmentation du titre des anticorps spécifiques dans le sérum sanguin.

Technique. — Des lapins adultes albinos mâles de 2,5 kg environ, sont immunisés avec de l'ovalbumine cristallisée précipitée à l'alun selon la méthode de Kabat (7). Un mois au moins après la dernière injection, ils reçoivent une injection intraveineuse de rappel de 50 mg d'ovalbumine-alun. Le titre des anticorps est déterminé pendant différentes étapes de l'immunisation ainsi que le jour du sacrifice des animaux, par la méthode d'hémagglutination passive des hématies liées à l'antigène par de la benzi-

dine diazotée [(7), (8)]. Les expériences portent sur des lapins possédant environ le même titre d'anticorps. A des stades de 1, 2, 2 1/2, 3 et 5 jours suivant l'injection de rappel, les animaux sont sacrifiés et le sang récolté. Les rates sont prélevées, pesées, fragmentées et passées six fois dans un homogénéiseur de Potter avec piston téflon lâche, en présence de 3,5 volumes de solution A de Littlefield et Keller (pH 7,8). Les ribosomes lourds de rate et les fractions acellulaires solubles du foie de Rat (Wistar, albinos, mâles) sont préparés comme nous l'avons déjà décrit (6).

Le système mixte où ces ribosomes lourds sont incubés avec les fractions solubles du foie contient, dans un volume de 1 ml : les ribosomes lourds provenant de 1 g de tissus spléniques; des enzymes pH 5 et SpH 5 de foie, correspondant respectivement à 3,5 et 0,6 mg de protéines; 1 μ mole



Les flèches indiquent une injection de 50 mg ovalbumine-alun.

Fig. 1. — Chaque colonne représente l'incorporation de ^{14}C-valine et de ^{14}C-glycine dans les « ribosomes lourds » extraits de 1 g de rate d'un lapin. Chaque groupe de colonnes correspond à un lot de lapins sacrifiés après le même nombre de jours succédant à l'injection anamnestique d'antigène. Le groupe 0 jour correspond à des lapins immunisés qui ont été sacrifiés sans recevoir une injection de rappel. La courbe en trait discontinu représente la moyenne du titre des anticorps sériques des lapins de chaque groupe.

Fig. 2. — Chaque groupe de colonnes représente l'incorporation de ^{14}C-valine et de ^{14}C-glycine dans les « ribosomes lourds » de 1 g de rate d'un lot de lapins sacrifiés le 3e jour après une (*a*) ou deux (*b*) injections de rappel de 50 mg ovalbumine-alun.

d'ATP; O, 4 μ mole de GTP; 20 μ moles de créatine-phosphate; 0,1 mg de créatine-phosphokinase. Il contient, en plus de 0,5 μ Ci de ^{14}C-valine et 0,5 μ Ci de ^{14}C-glycine, un mélange de 16 autres aminoacides non marqués et du β-mercaptoéthanol à 0,002 M. Le milieu d'incubation est tamponné au Tris 0,05 M à pH 7,8 et contient du $MgCl_2$ 0,005 M et du KCl 0,06 M. Après incubation pendant 60 mn à 37° sous azote, la réaction est arrêtée en ajoutant de la soude normale. Après 1 h à la température ambiante, les protéines sont précipitées par l'acide perchlorique (2,5 N) et lavées

avec cet acide (0,5 N) et des solvants organiques. La radioactivité est mesurée dans un compteur à circulation de gaz.

Résultats expérimentaux. — 1° Les ribosomes de la rate des lapins immunisés pendant quatre semaines par des injections successives d'antigène, ont une faible activité d'incorporation des acides aminés marqués, un mois ou plus après la dernière injection d'antigène (*fig.* 1, groupe 0 jour). En sacrifiant pourtant des animaux à des jours successifs après une injection de rappel de 50 mg d'ovalbumine-alun, on constate, deux jours et demi après celle-ci, une augmentation rapide de l'activité d'incorporation. L'activité des ribosomes spléniques devient très intense le 3e jour après l'injection de rappel, elle diminue ensuite assez rapidement (5e jour) (*fig.* 1).

2° Cette activité de synthèse de ribosomes spléniques se trouve en rapport avec le titre des anticorps spécifiques du sérum des animaux. En effet (*fig.* 1) tandis que le titre des anticorps est relativement faible avant l'injection de rappel, il augmente rapidement le 3e jour après celle-ci, traduisant une synthèse d'anticorps spécifiques qui commence peu après l'apparition de l'activité de synthèse des ribosomes. Le titre des anticorps continue à monter légèrement (5e jour) suivant la courbe d'une réponse secondaire ou hyperimmune ([9]).

3° L'injection de rappel provoque chez les lapins immunisés une activation des ribosomes spléniques qui apparaît trois jours après (*fig.* 2 *a*). Par contre, l'activation des ribosomes spléniques se trouve inhibée chez les lapins ayant reçu une deuxième injection deux jours après la première (*fig.* 2 *b*).

Discussion. — Un mois après la dernière injection d'antigène, les ribosomes spléniques des lapins immunisés, tout comme ceux des lapins normaux, présentent donc une faible activité d'incorporation des acides aminés. Le stimulus antigénique après une injection anamnestique induit dans les trois jours une activation considérable de la capacité d'incorporation; il y a, pendant la période d'induction, formation de ribosomes lourds, vraisemblablement par l'attachement d'un RNA-messager sur les ribosomes spléniques.

Le lien qui existe entre la synthèse du RNA-messager et le stimulus antigénique (l'antigène par un effet de dose et de temps d'action peut provoquer son induction ou son inhibition) et le parallélisme de cette synthèse à celle des anticorps spécifiques, montre que cet RNA-messager doit prendre part à la synthèse des anticorps ou de sous-unités de ces molécules.

La conformation du motif anticorps étant déterminée par une séquence spécifique des acides aminés, cet RNA doit contenir l'information pour cette séquence. Si l'on considère comme valable la théorie de la sélection de clones, l'antigène agit, alors, d'une façon sélective au niveau cellulaire: il stimulerait la prolifération d'un clone cellulaire doué de la capacité

de synthèse d'anticorps de spécificité limitée. Mais dans le cas où l'antigène n'agirait pas au niveau des gènes pour déterminer la spécificité de la séquence d'un RNA-messager, nos résultats montreraient que l'antigène pourrait exercer une action régulatrice sur la synthèse de cet RNA.

(*) Séance du 25 janvier 1965.

(1) CH. J. EPSTEIN, R. F. GOLDBERGER et CH. B. ANFINSEN, *Cold Spring Harbor Symp. on Quant. Biology*, 18, 1963, p. 439.
(2) E. HABER, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A.*, 52, 1964, p. 1099.
(3) L. LEDERBERG, *Science*, 129, 1957, p. 1649.
(4) C. E. BUCKLEY, PH. K. WHITNEY et CH. TANFORD, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A.*, 50, 1963, p. 827.
(5) G. M. EDELMAN et J. A. GALLY, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A.*, 51, 1964, p. 846.
(6) G. PAGOULATOS, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 250.
(7) E. A. KABAT et M. M. MAYER, *Experimental Immunochemistry*, 2e édit., Ch. C. Thomas edit., 1961, 905 pages.
(8) B. N. HALPERN, M. JACOB, R. BINAGHI et J. PARLEBAS, *Rev. franç. d'Allergie*, n° 4, 1961, p. 201.
(9) F. J. DIXON, P. H. MAURER et M. P. DEICHMILLER, *J. Immun.*, 72, 1954, p. 179.

(*Laboratoire de Biologie cellulaire, Sorbonne et Institut Pasteur*, 7, *quai Saint-Bernard, Paris*, 5e.)

CANCÉROLOGIE. — *Étude comparative des 17-cétostéroïdes et des 17-hydroxycorticostéroïdes plasmatiques chez des femmes atteintes de cancer du sein* [1]. Note [*] de MM. **Henri Benard**, Membre de l'Académie, **Jacques-Sylvain Bourdin**, **René Saracino** et Mme **Anna Seeman** [2].

Chez les femmes ménopausées atteintes de néoplasme du sein, le taux moyen des 17-cétostéroïdes (17-C. St.) et des 17-hydroxycorticostéroïdes (17-OH-C. St.) plasmatiques est significativement plus élevé que chez les femmes normales d'âge équivalent.
Chez les femmes jeunes, seul le taux moyen des 17-OH-C. St. plasmatiques est significativement plus élevé que le taux normal.
Il n'y a pas, chez les femmes ménopausées atteintes de cancer du sein traitées ou non traitées, de corrélation entre le taux des 17-C. St. et celui des 17-OH-C. St. plasmatiques.

Dans une Note précédente [3] concernant le taux des 17-cétostéroïdes plasmatiques chez des femmes atteintes de néoplasme du sein, nous avons rapporté que nos nombres avaient été en moyenne plus élevés chez ces malades que chez les sujets témoins. La différence ne s'est montrée toutefois significative que chez les femmes ménopausées ou castrées.

Nous avons également trouvé [4] que les 17-hydroxycorticostéroïdes plasmatiques étaient en quantité plus grande chez les malades atteintes de cancer du sein qu'à l'état normal, et ceci aussi bien chez les femmes jeunes que chez les femmes ménopausées.

Nous avons poursuivi ces recherches en pratiquant chez une même malade et sur le même prélèvement sanguin le dosage comparatif des 17-C. St. et des 17-OH-C. St. et ce sont ces nouveaux résultats qui font l'objet de la présente Note.

Nos malades atteintes de cancer du sein (167 sujets, 352 dosages) ont été réparties en quatre groupes :

— Malades ménopausées sans traitement (38 cas).

— Malades ménopausées traitées par voie chirurgicale et radiothérapie (62 cas).

— Malades jeunes sans traitement (21 cas).

— Malades jeunes traitées (46 cas).

Les nombres trouvés ont été rapportés aux nombres similaires obtenus par des dosages séparés chez des femmes témoins : 43 cas pour les 17-C. St. et 42 cas pour les 17-OH-C. St.

Le dosage des 17-C. St. plasmatiques a été effectué suivant notre technique habituelle [5] inspirée de celle de Gardner [6] et Migeon et Plager [7] et soumise au contrôle du rendement par la méthode de dilution isotopique [8].

Nous avons utilisé pour le dosage des 17-OH-C. St. plasmatiques la technique de Nelson et Samuels [9].

Tous les prélèvements ont été effectués entre 8 et 9 h du matin, les sujets ne paraissant pas sous l'effet d'un stress.

Les malades ayant subi un traitement hormonal ou une intervention sur les ovaires ou la surrénale ont été systématiquement éliminées.

Dans tous les cas le diagnostic de néoplasme du sein a été confirmé par examen histologique (Mlle Hélène Hébert).

Nos résultats d'ensemble sont consignés dans les tableaux I et II.

TABLEAU I.

Taux moyen des 17-C. St. *et des* 17-OH-C. St. *plasmatiques chez des femmes ménopausées normales et chez des femmes ménopausées atteintes de néoplasme du sein.*

Sujets.	Age.	17-C. St. (µg/100 ml).	17-OH-C. St. (µg/100 ml).
Femmes ménopausées bien portantes	20 cas (54-79 ans)	35,8 ± 7,5 (*) (0,0-130,0)	42 cas (26-54) 16,6 ± 1,2 (0,0-27,0)
Malades ménopausées sans traitement	38 cas (47-84 ans)	62,3 ± 2,6 (20,0-97,0)	22,3 ± 0,87 (9,75-36,75)
Malades ménopausées traitées.	62 cas (42-81 ans)	61,1 ± 1,5 (11,0-93,0)	21,14 ± 0,6 (11,25-36,0)
Témoins / Malades ménopausées sans traitement		$t = 4$; $P < 0{,}001$	$t = 4$; $P < 0{,}001$
Témoins / Malades ménopausées traitées		$t = 4{,}6$; $P < 0{,}001$	$t = 3{,}3$; $P < 0{,}001$

(*) Écart type de la moyenne ($s\sqrt{n}$).

TABLEAU II.

Taux moyen des 17-C. St. *et des* 17-OH-C. St. *plasmatiques chez des femmes jeunes normales et chez des femmes réglées atteintes de néoplasme du sein.*

Sujets.	Age.	17-C. St. (µg/100 ml).	17-OH-C. St. (µg/100 ml).
Femmes jeunes bien portantes.	23 cas (20-54 ans)	63,74 ± 7,2 (20,0-141,0)	42 cas (26-54 ans) 16,6 ± 1,2 (0,0-27,0)
Malades réglées sans traitement	21 cas (27-52 ans)	66,8 ± 4,4 (32,0-117,0)	20,7 ± 1,3 (10,5-31,6)
Malades réglées traitées	46 cas (30-52 ans)	61,1 ± 2,6 (30,0-107,0)	20,5 ± 0,64 (12,75-30,0)
Témoins / Malades réglées sans traitement		$t = 0{,}3$	$t = 2{,}3$; $0{,}02 < P < 0{,}05$
Témoins / Malades réglées traitées		$t = 0{,}4$	$t = 3{,}2$; $0{,}001 < P < 0{,}01$

Comme on le voit sur le tableau I concernant des sujets âgés, la moyenne des 17-C. St. plasmatiques, en microgrammes pour 100 ml, chez les malades

ménopausées sans traitement est de 62,3 ± 2,6 et chez les femmes témoins de 35,8 ± 7,5. La différence est significative avec $t = 4$, correspondant à une probabilité pour l'hypothèse hasard inférieure à 0,001.

Chez les malades ménopausées traitées, le taux moyen des 17-C. St. plasmatiques est de 61,1 ± 1,5 µg/100 ml; la comparaison avec les témoins donne une différence significative avec $t = 4,6$ correspondant à une probabilité pour l'hypothèse hasard inférieure à 0,001.

On ne relève pas de différence significative entre les moyennes des deux groupes : malades traitées et non traitées.

En ce qui concerne les 17-OH-C. St. plasmatiques, la comparaison des moyennes obtenues dans le groupe des malades ménopausées, traitées et non traitées, avec la moyenne normale donne des différences très significatives, avec des coefficients de Student respectivement égaux à 4 et 3,3 correspondant à une probabilité pour l'hypothèse hasard inférieure à 0,001.

Ici encore, on ne relève pas de différence significative entre les moyennes des deux groupes : malades traitées et non traitées..

Dans le tableau II, ayant trait à des dosages des 17-C. St. et des 17-OH-C. St. plasmatiques chez des sujets jeunes, la comparaison du taux moyen des 17-C. St. chez les sujets témoins et chez les malades traitées et non traitées ne montre pas de différence significative.

En ce qui concerne les 17-OH-C. St., leur taux moyen en microgrammes pour 100 ml est plus élevé chez les malades traitées (20,5 ± 0,64) ou non traitées (20,7 ± 1,3) que chez les sujets témoins (16,6 ± 1,2). Le calcul statistique montre que les différences avec l'état normal sont significatives. On trouve en effet des valeurs de t respectivement égales à 2,3 et 3,2 correspondant à des probabilités hasard inférieures à 0,05 et 0,01.

Ainsi donc, chez les femmes ménopausées atteintes de néoplasme du sein, traitées ou non traitées, on note à la fois une élévation des 17-C. St. et des 17-OH-C. St. plasmatiques par rapport aux chiffres normaux.

Les dosages ayant été faits pour chaque malade sur la même prise de sang, il était intéressant de rechercher s'il existait entre les deux variétés de stéroïdes une corrélation.

Nous avons appliqué pour cette recherche la formule classique

$$r = \frac{\sum e_a e_b}{n s_a s_b}.$$

e_a et e_b étant respectivement les écarts des 17-C. St. et des 17-OH-C. St. avec les moyennes, s_a et s_b les écarts types pour chaque distribution. Nous avons trouvé chez les femmes traitées $r = 0,2$ et chez les femmes non traitées $r = -0,072$. Il n'y a donc ni chez les unes ni chez les autres de corrélation entre le taux des 17-C. St. et celui des 17-OH-C. St. plasmatiques.

(*) Séance du 25 janvier 1965.

(1) Ce travail a bénéficié de l'aide de l'Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale et de celle de la Sécurité Sociale.

(2) Avec la collaboration technique de Mme D. Wicek et de Mlles G. François et J. Cibaud.

(3) H. Bénard, J. S. Bourdin, R. Saracino et A. Seeman, *Ann. d'Endocrinol.*, 23, 1962, p. 525.

(4) H. Bénard, J. S. Bourdin, R. Saracino et A. Seeman, *Ann. d'Endocrinol.*, 23, 1962, p. 15.

(5) A. Seeman et R. Saracino, *Acta Endocrinologica*, 37, 1961, p. 31.

(6) J. Gardner, *J. Clin. Endocr.*, 13, 1953, p. 941.

(7) C. J. Migeon et J. E. Plager, *J. Biol. Chem.*, 209, 1954, p. 767.

(8) H. Bénard et A. Seeman, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 45, 1963, p. 1405.

(9) D. H. Nelson et L. T. Samuels, *J. Clin. Endocr. and Metab.*, 12, 1952, p. 519.

(*Laboratoire de Recherches de l'Académie Nationale de Médecine,*
16, *rue Bonaparte, Paris,* 6e
Centre René Huguenin de Lutte contre le Cancer,
5, *rue Gaston-Latouche, Saint-Cloud, Seine-et-Oise.*)

GÉNÉTIQUE MÉDICALE. — *Anomalies crâniennes dans l'espèce humaine et translocation des grands bras d'un chromosome moyen sur un chromosome de la paire* 1 ([1]). Note (*) de MM. **Jacques Ruffie, André Bardier, Jean Ducos, Pierre Colombies, Claude Regnier** et Mme **Anne-Marie Salles-Mourlan**, transmise par M. Albert Vandel.

Plusieurs cas de délétions, suivies ou non de translocations, affectant les autosomes ont été récemment décrits dans l'espèce humaine :

Délétion des bras courts d'un chromosome 5 ([2]) translocation 5-13 ([6]) (J. Lejeune et coll., 1963).

Délétion des bras courts d'un chromosome 18 ([3]) translocation de l'extrémité distale d'un 13-15 ([7]) (J. de Grouchy et coll., 1963).

Délétion des bras courts d'un 4-5 ([4]) (Hirshhorn et coll., 1961).

Translocation 21-22 sur 4-5 ([5]) (K. Gustavson et coll., 1963).

La plupart d'entre elles s'accompagnent d'importantes malformations souvent incompatibles avec une vie prolongée.

Nous rapportons la première observation d'une translocation probable des grands bras d'un chromosome moyen sur un chromosome de la paire 1.

Observation familiale. — Fille âgée de 1 mois et demi, hospitalisée pour syndrome infectieux. On constate : une microcéphalie (périmètre crânien égal à 31 cm) hyper-télorisme, dystrophie osseuse frontale, implantation basse des oreilles.

L'examen général ne permet de mettre en évidence aucune autre malformation.

Le père est âgé de 26 ans, la mère de 25 ans, tous deux sans antécédents notables.

Cette première grossesse s'est déroulée normalement (pas d'épisode infectieux) et aucun traitement n'a été suivi pendant la gestation.

L'accouchement a nécessité l'application des forceps. Le poids à la naissance était de 2,300 kg.

Étude cytogénétique. — L'étude du caryotype des parents, par la technique habituelle de culture des leucocytes sanguins, ne montre aucune anomalie chromosomique. La chromatine sexuelle est négative chez le père, normalement positive (16 %) chez la mère.

Deux cultures du sang périphérique de l'enfant nous ont permis de mettre en évidence une anomalie constante (*fig.* 1) :

— Nette augmentation de la taille d'un chromosome de la paire 1.

— Délétion des bras longs d'un chromosome du groupe moyen (paire 6-9). Aucune autre anomalie n'a été constatée. La chromatine sexuelle est positive (22 % aspect et taille des corpuscules chromatiniens normaux).

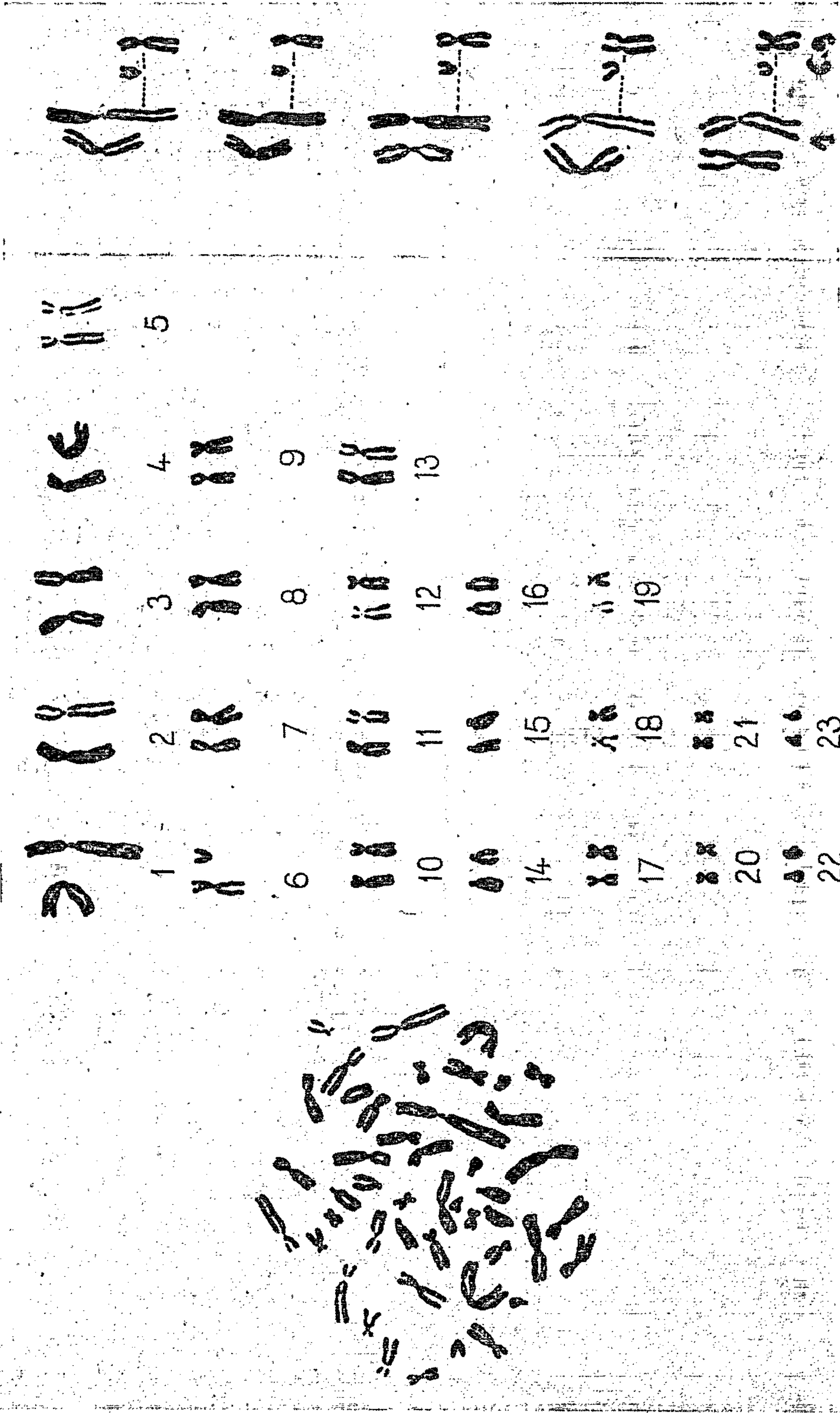


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 1. — Caryotype montrant la délétion d'un chromosome de la paire 6 et l'augmentation de taille d'un chromosome 1.

Fig. 2. — Cinq mitoses montrant la constance de l'anomalie.

Étude sérologique :

Père..........	BMP+	C C D e e ($R_1 R_1$)	Kell-	Le^{a+}	Fy^{a+}	Xg^{a+}	I	Gm ($a^- b^+ x^-$)
Mère..........	OMP+	C C D e e ($R_1 R_1$)	Kell-	Le^{a-}	Fy^{a-}	Xg^{a+}	I	Gm ($a^+ b^+ x^+$)
Enfant........	OMP+	C C D e e ($R_1 R_1$)	Kell-	Le^{a+}	Fy^{a+}	Xg^{a+}	I	Gm ($a^+ b^- x^+$)

Discussion. — Chez un même sujet on a noté :

— une anomalie morphologique;

— un remaniement chromosomique qui consiste en une délétion portant sur un chromosome du groupe moyen. Le caractère normal de la chromatine sexuelle nous a paru devoir faire éliminer le chromosome X. Dans la plupart des cas, les mensurations et le classement des autres éléments du groupe moyen semblent indiquer que la délétion se situe sur un chromosome 6. Cette délétion paraît être suivie d'une translocation sur un chromosome de la paire 1, qui, dans tous les cas, présente un allongement notable (*fig.* 2).

Les deux parents possèdent un caryotype normal; aussi n'a-t-il pas été possible de savoir quelle était l'origine exacte de cette anomalie. Il est probable qu'elle a dû se constituer au moment de la gamétogenèse.

On peut penser que cet important remaniement chromosomique a entraîné au cours de l'embryogenèse un certain nombre de « déviations » responsables des malformations observées.

Nous avons fait une étude hémotypologique de cet enfant et de ses parents. Il n'y a pas de modification apparente de groupe sanguin. Cela ne permet pas d'affirmer que les loci responsables de la synthèse des antigènes étudiés ne sont pas situés sur la partie chromosomique remaniée. En effet, la translocation peut avoir eu lieu sans perte de matériel génétique. Dans le cas contraire, la disparition du facteur correspondant ne serait vraisemblablement pas révélée sérologiquement en raison des génotypes des parents.

(*) Séance du 25 janvier 1965.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle L. Malaspina.

(2) J. Lejeune, J. Lafourcade, R. Berger, J. Vialatte, M. Bœswillwald, P. Seringe et R. Turpin, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3098.

(3) J. de Grouchy, M. Lamy, S. Thieffry, M. Arthuis et Ch. Salmon, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1028.

(4) K. Hirshhorn et H. L. Cooper, *Human Chromos. Newsl*, 4, 1961, p. 14.

(5) K. H. Gustavson, S. C. Finley, W. H. Finley et B. Jalling, *XIth International Congress of Genetics*, S. J. Geerts, The Hague, 1, 1963, p. 306-307.

(6) J. Lejeune, J. Lafourcade, R. Berger et R. Turpin, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5767.

(7) J. de Grouchy, H. E. Brissaud, G. Repesse et M. Lamy, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 691.

(*Laboratoire de Cytogénétique du Centre régional de Transfusion sanguine et d'Hématologie et du Service des Maladies de la Première enfance, C. H. U. de Purpan, Toulouse.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 15 FÉVRIER 1965.

PRÉSIDENCE DE M. JACQUES TRÉFOUËL.

CORRESPONDANCE.

MM. **Émile Le Roux** et **Jacques Poutiers** adressent des remerciements pour les distinctions accordées à leurs travaux en 1964.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont offerts en hommage à l'Académie :

— par M. **Louis de Broglie** : Conférence donnée au Palais de la Découverte le 24 octobre 1964 : *Galilée et l'Aurore de la science moderne*;

— par M. **Paul Pascal** : *Les Hétérocycles en chimie minérale* de M. Henri Garcia-Fernandez, dont il a écrit la *Préface*;

— par M. **Maurice Pardé** : *Études potamologiques sur la Loire et ses affluents*;

— par M. **Pierre Tardi**, de la part de M. le Directeur du Bureau International des Poids et Mesures une publication du Comité international comportant les procès-verbaux des Séances du Comité Consultatif pour la définition de la seconde (3-5 décembre 1963). Il s'exprime en ces termes :

A propos de cette réunion, le Bureau des Longitudes avait présenté un Rapport qui avait fait l'objet de discussions approfondies. Après avoir insisté sur la distinction qu'il y avait lieu de conserver entre *unité de temps* et *échelle de temps*, le Bureau des Longitudes s'était déclaré favorable à une nouvelle définition *physique* de la seconde, relative à la mesure très précise des intervalles de temps et des fréquences. Mais il insistait pour que l'on conserve en même temps l'ancienne définition de la seconde dite « du temps des Éphémérides » qui permet seule une chronologie générale remontant loin dans le passé et qui est nécessaire pour les besoins de l'Astronomie et surtout de la Mécanique céleste.

Ces recommandations ont été prises en considération par la Douzième Conférence Générale des Poids et Mesures qui s'est réunie à Paris du 6 au 13 octobre 1964 et qui, par sa Résolution n° 5, sans rien changer aux définitions et aux usages actuels a habilité le Comité International des Poids et Mesures à désigner les étalons atomiques de fréquence à employer *temporairement* pour les mesures physiques de temps.

On sait qu'il s'agit d'une certaine transition entre les niveaux hyperfins de l'état fondamental de l'atome de césium 133. La fréquence assignée à cette transition résulte d'un rattachement à la seconde du temps dit « des Éphémérides » effectué en 1958.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Les composés phénoliques du raisin et du vin*, par Pascal Ribéreau-Gayon.

2° *Les sciences de la vigne et du vin à l'Université de Bordeaux*, par Jean Ribéreau-Gayon.

3° Arbeitsgemeinschaft für forschung des Landes Nordrhein-Westfalen. *Das « Centre National de la Recherche Scientifique »*, par Pierre Jacquinot et Organisation und Politik der wissenschaftlichen Forschung in Frankreich, par André Maréchal.

4° Institut National de la Recherche Agronomique : *Les variétés d'avoine cultivées en France. Détermination et caractéristiques culturales*, par C. Moule.

5° *The Chair of Hydrodynamics in Paris*, 1775-1791 : *a creation of Turgot*, par Roger Hahn.

6° Academiei Republicii Populare Romîne : *Probleme Teoretice ale chimiei organice*, par O. A. Reutov.

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **Président** annonce le décès, survenu à Bristol, Grande-Bretagne, le 2 février 1965, de M. **Thomas Wallace**, Correspondant pour la Section d'Économie rurale. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

NOTICES NÉCROLOGIQUES OU BIOGRAPHIQUES SUR LES MEMBRES ET LES CORRESPONDANTS.

M. **Pierre Dangeard** dépose sur le Bureau de l'Académie une *Notice sur l'œuvre scientifique* de son prédécesseur **Émile Guyénot**. Cette Notice sera imprimée dans le Recueil des *Notices et discours*.

Notice nécrologique sur Thomas Wallace,
par M. **R. Dujarric de la Rivière.**

Le Professeur **Thomas Wallace**, Correspondant de l'Académie des Sciences pour la Section d'Économie rurale, est décédé à Bristol, en Angleterre, le 2 février 1965.

Depuis 1919, il avait consacré toute son activité scientifique à l'étude de la nutrition des arbres fruitiers et de l'adaptation des porte-greffes aux différents types de sols. Étant à la fois Professeur à l'Université de Bristol et Directeur de la Station de Recherches agricoles et horticoles de Long Ashton, il a pu associer efficacement l'enseignement, les recherches de laboratoire et l'expérimentation dans le milieu naturel.

Ses recherches, dont les résultats ont été, presque tous, publiés dans une revue de haute tenue scientifique, le *Journal of Pomology and Horticultural Science* lui ont permis d'établir les principes d'une diagnose visuelle, d'une symptomatologie externe des troubles nutritifs des arbres fruitiers dont la nutrition se contrôle par voie chimique beaucoup plus difficilement que celle des plantes annuelles. Cette symptomatologie repose sur des modifications de la pigmentation de l'appareil foliacé, sur l'apparition de lésions diverses, notamment du bord des limbes, sur des caractères morphologiques liés à une croissance anormale.

Plusieurs travaux du Professeur Wallace tirent leur intérêt du fait qu'il a étudié l'action de ces oligo-éléments dont le Professeur Gabriel Bertrand avait montré le rôle essentiel. Car Wallace n'a pas précisé seulement le rôle de l'azote, de l'acide phosphorique de la potasse mais aussi celle, à faibles doses, du manganèse, du fer, bore, cuivre, zinc, etc. Il a tiré parti aussi des plantes indicatrices : l'avoine pour le manganèse, la betterave pour le bore, le choux pour le magnésium, la pomme de terre pour le potassium.

Ces recherches ont paru présenter un tel intérêt, notamment du point de vue pratique, que « l'Agricultural Research Council » a jugé utile, en 1945, d'en diffuser les résultats en publiant un guide qui renferme, avec un texte explicatif, plus de deux cents photographies en couleur dues au Professeur Th. Wallace et montrant l'aspect de végétaux cultivés dans le cas de déficiences minérales déterminées. Deux éditions successives ont témoigné du succès considérable de ce livre.

Les travaux de Th. Wallace ont été heureusement complétés par des recherches sur la nature des sols, sur le développement radiculaire et sur la perméabilité des sous-sols. Elles ont permis d'assurer l'adaptation des porte-greffes sélectionnés aux différents types de sols. L'aire d'extension de certains porte-greffes a pu être notablement accrue. D'autres expériences ayant trait à la fumure ont montré la nécessité de satisfaire avant tout les besoins en phosphore et en potassium des arbres fruitiers. Elles ont été diffusés par l' « Imperial Bureau of Fruit Production ».

Pendant de longues années, la Station de « Long Ahston » que Th. Wallace dirigeait a été le siège d'une grande et féconde activité. De nombreux chercheurs s'y sont adonnés à l'étude de la Biologie végétale et de l'arboriculture fruitière.

Plusieurs pays ont pu s'inspirer des méthodes découvertes ou perfectionnées par Thomas Wallace pour l'aménagement des vergers. C'est donc un devoir pour nous de saluer la mémoire de ce grand savant anglais qui a honoré la Science et fait des découvertes qui ont eu une portée internationale.

ÉLECTIONS DE MEMBRES OU CORRESPONDANTS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Membre de la Section de Zoologie, en remplacement de M. *Louis Fage*, décédé.

Le scrutin donne les résultats suivants :

	1er tour	2e tour	3e tour
Nombre de votants	73	73	73
	Nombre de suffrages.		
M. Louis Gallien	24	36	44
Mlle Germaine Cousin	24	27	24
M. Robert Ph. Dollfus	15	6	3
M. Georges Teissier	6	2	
M. Marcel Avel	1		
M. René Couteaux	1	1	
Bulletins blancs	2	1	2

M. **Louis Gallien**, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

DÉSIGNATIONS.

MM. **Daniel Dugué** et **Albert Tortrat** sont désignés à la place de M. **Paul Lévy**, empêché, pour représenter l'Académie à la 35e Session de l'Institut International de Statistique qui aura lieu à Beograd, du 14 au 22 septembre 1965.

A 15 h 55 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 25 m.

R. C.

ERRATUMS.

—

(*Comptes rendus* du 14 décembre 1964.)

Allocution de M. *Georges Poivilliers*, à la séance annuelle des prix :

Page 4427, 1re ligne, *au lieu de* 41 millions, *lire* 31 millions.
» » 6e ligne, *au lieu de* fractions de milliards de milliardièmes de seconde, *lire* fractions de milliardième de milliardième de seconde.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

THÉORIE DES ENSEMBLES. — *Sur les correspondances entre ensembles.* Note (*) de M. **André Charrueau**, présentée par M. Henri Villat.

Nous avons indiqué, dans une Note antérieure ([1]), une *extension* de la notion de *noyau*. Nous en indiquons et en indiquerons *d'autres* dans la présente Note et dans une autre, qui lui fera suite.

1. Soient E_1, E_2, E_3 trois ensembles; f une correspondance de E_1 à E_2 et φ une correspondance de E_2 à E_3; α une partie *donnée* non vide de E_2, dont un élément au moins a une image dans E_3 par φ; β et γ des parties *données* non vides de E_3.

Adoptant ici l'abréviation « $\mathcal{N}$oy » (avec un $\mathcal{N}$ majuscule de ronde), nous désignons par

$[\mathcal{N}\text{oy}\,E_1, f]$ l'ensemble des éléments de E_1 tels que chacun d'eux a une image dans E_2 par f et que cette image contient un élément au moins de la partie donnée α de E_2;

$[\mathcal{N}\text{oy}\,E_2, \varphi]$ l'ensemble des éléments de E_2 tels que chacun d'eux a une image dans E_3 par φ et que cette image contient un élément au moins de la partie donnée β de E_3;

$[\mathcal{N}\text{oy}\,E_1, \varphi f]$ l'ensemble des éléments de E_1 tels que chacun d'eux a une image dans E_2 par f, que cette image a une image dans E_3 par φ et que cette seconde image contient un élément au moins de la partie donnée γ de E_3.

Si, pour un même système de données E_1, E_2, E_3, f, φ, α, β, γ, nous comparons respectivement $[\mathcal{N}\text{oy}\,E_1, f]$, $[\mathcal{N}\text{oy}\,E_2, \varphi]$, $[\mathcal{N}\text{oy}\,E_1, \varphi f]$ aux ensembles définis au paragraphe 1 de notre Note précitée ([1]) (et notés au moyen de l'abréviation « noy », avec un n minuscule), nous avons

$$(1)\quad [\mathcal{N}\text{oy}\,E_1, f] \supseteq [\text{noy}\,E_1, f],\ [\mathcal{N}\text{oy}\,E_2, \varphi] \supseteq [\text{noy}\,E_2, \varphi],\ [\mathcal{N}\text{oy}\,E_1, \varphi f] \supseteq [\text{noy}\,E_1, \varphi f].$$

Quand la partie donnée α de E_2 se réduit à un seul élément, on a l'égalité dans la première des formules (1). De même pour β et la deuxième formule, et pour γ et la troisième formule.

Nous désignons par $f(X)$ l'image dans E_2 par f d'une partie quelconque, X, de E_1; et par $\varphi(y)$ ou $\varphi(Y)$ l'image dans E_3 par φ d'un élément quelconque, y, ou d'une partie quelconque, Y, de E_2.

On démontre notamment les théorèmes suivants (dans lesquels chacune des correspondances f et φ est quelconque lorsque l'énoncé du théorème ne renferme pas de restriction la concernant).

THÉORÈME 1. — *Dans le cas de* $\gamma \supseteq \varphi(\alpha)$ *et si l'on suppose que tout élément de* α *a une image dans* E_3 *par* φ, *on a*

$$[\mathcal{N}\mathrm{oy}\,E_1, f] \subseteq [\mathcal{N}\mathrm{oy}\,E_1, \varphi f]. \tag{2}$$

Remarques. — 1° Dans le cas de $\gamma \supseteq \varphi(\alpha)$ et avec l'hypothèse du théorème 1, quand $[\mathcal{N}\mathrm{oy}\,E_1, \varphi f]$ est vide, $[\mathcal{N}\mathrm{oy}\,E_1, f]$ l'est aussi.

2° Désignons par $\mathcal{C}$ l'ensemble des éléments de E_2 tels que chacun d'eux a une image dans E_3 par φ et que cette image contient un élément au moins de γ. L'ensemble $\mathcal{C}$ est l'analogue de $[\mathcal{N}\mathrm{oy}\,E_2, \varphi]$, mais relativement à γ, au lieu de β. L'énoncé du théorème 1 peut être remplacé par le suivant : Si $\mathcal{C} \supseteq \alpha$, on a (2).

3° On a $\mathcal{C} \supseteq \alpha$ quand $\gamma \supseteq \varphi(\alpha)$ et que tout élément de α a une image dans E_3 par φ. Mais la réciproque n'est pas vraie.

THÉORÈME 2. — *On considère le cas de* $\gamma \subseteq \varphi(\alpha)$ *et l'on envisage les trois hypothèses distinctes :*

a. tout élément de α *a une image dans* E_3 *par* φ;

b. tout élément de $\varphi(\alpha)$ *n'a qu'un seul antécédent dans* $\alpha \cup f([\mathcal{N}\mathrm{oy}\,E_1, \varphi f])$ *par* φ;

c. tout élément de $\varphi f([\mathcal{N}\mathrm{oy}\,E_1, \varphi f])$ *n'a qu'un seul antécédent dans* $\alpha \cup f([\mathcal{N}\mathrm{oy}\,E_1, \varphi f])$ *par* φ.

Avec chacune des hypothèses b et c et si $\gamma \subseteq \varphi(\alpha)$, *on a*

$$[\mathcal{N}\mathrm{oy}\,E_1, f] \supseteq [\mathcal{N}\mathrm{oy}\,E_1, \varphi f]. \tag{3}$$

Avec les hypothèses a et b réunies, de même qu'avec les hypothèses a et c réunies, et si, dans les deux cas, $\gamma = \varphi(\alpha)$, *on a*

$$[\mathcal{N}\mathrm{oy}\,E_1, f] = [\mathcal{N}\mathrm{oy}\,E_1, \varphi f]. \tag{4}$$

Remarques. — 1° Parmi les hypothèses *a*, *b*, *c*, seule la première a été utilisée dans le théorème 1 ci-dessus, relatif au cas de $\gamma \supseteq \varphi(\alpha)$.

Les hypothèses *b* et *c* n'exigent pas que tout élément de α ait une image dans E_3 par φ, mais elles s'ajoutent à l'hypothèse (faite au début de cette Note) d'après laquelle un élément au moins de α a une image dans E_3 par φ.

2° Les hypothèses *b* et *c* du théorème 2 sont inutiles quand $[\mathcal{N}\mathrm{oy}\,E_1, \varphi f]$ est vide.

Dans les remarques suivantes, l'hypothèse *c* n'est pas utilisée et chacune des hypothèses *a* et *b* n'intervient dans une proposition que si elle y est explicitement formulée.

3° Comme α, par définition, n'est pas vide, si $[\mathcal{N}\mathrm{oy}\,E_1, \varphi f]$ n'est pas vide, $\alpha \cup f([\mathcal{N}\mathrm{oy}\,E_1, \varphi f])$ ne se réduit à un élément *unique*, α_0, de E_2 que si $\alpha = f([\mathcal{N}\mathrm{oy}\,E_1, \varphi f]) = \{\alpha_0\}$. Dans le cas où ces égalités sont satisfaites et où, de plus, $\gamma \subseteq \varphi(\alpha_0)$, on a

$$[\mathrm{noy}\,E_1, f] = [\mathcal{N}\mathrm{oy}\,E_1, f] = [\mathrm{noy}\,E_1, \varphi f] = [\mathcal{N}\mathrm{oy}\,E_1, \varphi f]. \tag{5}$$

4° Si la partie γ de E_3 se réduit à un élément *unique*, γ_0, tel que $\gamma_0 \in \varphi(\alpha)$ et que γ_0 n'a qu'un seul antécédent dans $\alpha \cup f([\text{noy}\, E_1, \varphi f])$ par φ, on a encore (3), avec

$$[\text{noy}\, E_1, \varphi f] = [\mathcal{N}\text{oy}\, E_1, \varphi f] \supseteq [\text{noy}\, E_1, f].$$

5° Si la partie α de E_2 se réduit à un élément *unique* α_0 et si la partie γ de E_3 est telle que $\gamma \subseteq \varphi(\alpha_0)$, on a

$$(6) \qquad [\text{noy}\, E_1, f] = [\mathcal{N}\text{oy}\, E_1, f] \subseteq [\text{noy}\, E_1, \varphi f] \subseteq [\mathcal{N}\text{oy}\, E_1, \varphi f].$$

6° Si la partie α de E_2 se réduit à un élément *unique* α_0, si tout élément de $\varphi(\alpha_0)$ n'a qu'un seul antécédent dans $\{\alpha_0\} \cup f([\mathcal{N}\text{oy}\, E_1, \varphi f])$ par φ et si $\gamma = \varphi(\alpha_0)$, on a (5).

7° Si la partie α de E_2 se réduit à un élément *unique* α_0; si, en outre, la partie γ de E_3 se réduit à un élément *unique* γ_0 tel que $\gamma_0 \in \varphi(\alpha_0)$ et que γ_0 n'a qu'un seul antécédent dans $\{\alpha_0\} \cup f([\mathcal{N}\text{oy}\, E_1, \varphi f])$ par φ, on a encore la formule (5).

8° Dans le cas où $\gamma \supseteq \varphi(\alpha)$ et où tout élément de α a une image dans E_3 par φ, et, de même, dans le cas où l'on suppose seulement que α a une image dans E_3 par φ (conformément à une hypothèse du début de cette Note) et où l'on a $\gamma \subseteq \varphi(\alpha)$, on montre que

$$(7) \qquad f([\mathcal{N}\text{oy}\, E_1, \varphi f]) \supseteq \alpha,$$

si $[\text{noy}\, E_1, f]$ *n'est pas vide.*

9° Si $\mathcal{C}$ est défini comme dans la remarque 2° relative au théorème 1 ci-dessus et si $[\mathcal{N}\text{oy}\, E_1, \varphi f]$ n'est pas vide, *la condition* $\alpha \supseteq \mathcal{C}$ *entraîne* (3) *et la condition* $\alpha = \mathcal{C}$ *entraîne* (4).

THÉORÈME 3. — *Si* $\beta \subseteq \gamma$ *et si* A *est une partie quelconque de* E_1, *on a*

$$(8) \qquad f(A) \cap [\mathcal{N}\text{oy}\, E_2, \varphi] \subseteq f(A \cap [\mathcal{N}\text{oy}\, E_1, \varphi f]).$$

(*) Séance du 8 février 1965.

(1) A. CHARRUEAU, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2741 et 4493.

(43, *avenue Ferdinand Buisson, Paris,* 16e.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la dépendance linéaire des fonctions.* Note rectificative de M. **Jean Anastassiadis**, présentée par M. Paul Montel.

A la Note parue récemment [1] sous le même titre, il y a lieu d'apporter les rectifications suivantes :

Page 4456, à la 19e ligne, *il faut lire,* Si les fonctions $g_1(x), \ldots, g_{m-1}(x)$, définies ci-dessous par (4), admettent; à la 21e ligne, *il faut lire,* les fonctions $f_1(x), \ldots, f_m(x)$.

Page 4457, à la 12e ligne, *il faut lire,* Mais nous avons supposé que $g_1(x), \ldots, g_{m-1}(x)$; à la 13e ligne, *il faut lire,* il en résulte que $g_1(x), \ldots, g_{m-1}(x)$ sont des constantes.

Page 4458, à la 2e ligne à partir du bas, *il faut lire,* Si les fonctions $G_1(P), \ldots, G_{m-1}(P)$, correspondantes aux fonctions (4).

Page 4459, à la 1re ligne, *il faut lire,* les fonctions $f_1(P), \ldots, f_m(P)$.

(1) *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4456.

ANALYSE RÉELLE. — *Classes de Baire des fonctions réelles d'une variable semi-réelle.* Note (*) de M. **Lambros Dokas**, présentée par M. René Garnier.

La notion du nombre semi-réel, introduite en 1944 par M. Krasner [1], m'a permis de définir et d'étudier la classification de Baire des fonctions réelles d'une variable semi-réelle. Les restrictions aux valeurs réelles des fonctions de ces nouvelles classes de Baire fournissent une classification un peu modifiée des fonctions réelles de variable réelle et permettent de prouver certains nouveaux résultats de l'Analyse réelle.

1. Définition des semi-réels. — On considère l'ensemble

$$S=[R\times\{-,0,+\}]\cup[\{-\infty\}\times\{0,+\}]\cup[\{+\infty\}\times\{-,0\}],$$

où R est l'ensemble des réels (on notera R^* l'ensemble $R\cup\{-\infty,+\infty\}$).

L'ensemble ainsi défini s'appelle l'ensemble des *nombres semi-réels*; $s=(r,\xi)$ étant un nombre semi-réel r et ξ sont appelés respectivement sa *valeur réelle* et son *espèce*. On désigne par S^ξ l'ensemble des nombres semi-réels d'espèce ξ et, sauf danger de confusion, on écrira r^-, r, r^+ au lieu de $(r,-)$, $(r,0)$, $(r+)$.

On ordonne totalement S par l'ordre qu'y induit l'ordre lexicographique de l'ensemble produit $R^*\times\{-,0,+\}$, où R^* est ordonné par sa relation d'ordre usuelle, l'ensemble $\{-,0,+\}$ est ordonné par $-<0<+$.

On considère également l'ensemble des nombres semi-réels comme un espace topologique en l'organisant par sa topologie d'ordre, c'est la topologie où l'on prend comme base d'ouverts la famille de tous les intervalles

$$P_1<x<P_2,\quad P_1<x\quad\text{et}\quad x<P_2,\quad P_1,P_2,\quad x\in S.$$

Il est visible que dans la topologie considérée de l'ensemble des nombres semi-réels, tout nombre d'espèce o est un point isolé.

On immerge l'axe réel dans l'ensemble des nombres semi-réels en identifiant tout élément r de cet axe avec le nombre semi-réel $r=(r,0)$.

Il est clair que cette identification préserve l'ordre mais non la topologie de l'axe réel. Dans l'ensemble des semi-réels, on peut également définir, en tant qu'opérations partielles, les quatre opérations rationnelles.

2. Restriction aux réels des fonctions de variable semi-réelle. — Soit f une application de l'ensemble S dans l'ensemble R; on définit comme restriction de f dans les réels la fonction

$$f^*(x)=f(x)\quad\text{si}\quad x\in S^0=R.$$

La continuité d'une fonction réelle d'une variable semi-réelle a le sens ordinaire en considérant comme topologie dans S la topologie d'ordre définie ci-dessus et comme topologie dans R la topologie usuelle.

On voit facilement qu'une fonction de variable réelle est la restriction dans R *d'une fonction continue de* S *dans* R *si, et seulement si : En tout point elle admet une limite à droite et une limite à gauche* (toutefois, la limite à gauche manque pour $x = -\infty$ et la limite à droite pour $x = +\infty$), c'est-à-dire qu'elle est une fonction réglée.

Définition des classes de Baire. — On définit comme classe o de Baire notée $B_0^{S\to R}$ au sens semi-réel l'ensemble des fonctions réelles de variable semi-réelle continues [1] et comme première classe notée $B_1^{S\to R}$ l'ensemble des fonctions qui sont limites simples des suites $f_n(x)$ dans la classe o, sans appartenir à $B_0^{S\to R}$.

α étant un ordinal dénombrable, supposons que toutes les classes $B_\beta^{S\to R}(\beta < \alpha)$ sont définies. Considérons l'ensemble Σ des suites $f_1(x), f_2(x), \ldots$, des fonctions $f_n(x) \in \bigcup_{\beta<\alpha} B_\beta^{S\to R}$ qui convergent partout sur S.

Alors $B_\alpha^{S\to R}$ est l'ensemble des limites $f(x)$ des suites $\in \Sigma$ n'appartenant à aucun $B_\beta^{S\to R}(\beta < \alpha)$. On notera $(B_\alpha^{S\to R})^\star$ l'ensemble des restrictions au réel des $f \in B_\alpha^{S\to R}$. On a le théorème suivant :

Théorème 1. — *Pour que $f(x)$ appartienne $B_1^{S\to R}$ il faut et il suffit qu'il existe une décomposition $f(x) = g(x) + h(x)$, telle que :*

1° *Quel que soit le sous-ensemble parfait* P *de* S *il existe au moins un point x d'espèce — ou + pour lequel la restriction de $g(x)$ à* P *est continue au sens semi-réel;*

2° *$h(x)$ est nulle sauf sur un ensemble dénombrable au plus.*

La fonction $g(x)$ caractérisée ci-dessus peut être définie comme ponctuellement discontinue. En prenant la restriction aux réels des fonctions à variable semi-réelle on obtient le théorème suivant :

Théorème 2. — *Considérons les fonctions réelles $f(x)$ de variable réelle ($f : R^\star \to R^\star$) qui sont les limites des suites $f_n(x)$ telles que, pour tout $n \in N$, $f_n(x)$ soit une fonction réglée de $R^\star$ dans $R^\star$; c'est-à-dire que pour tout $x \in R^\star$ existent les limites à gauche $f_n(x - 0)$ (sauf si $x = -\infty$) et à droite pour tout $x \in R^\star$, $f_n(x + 0)$ (sauf si $x = +\infty$).*

Alors, pour que $f(x)$ soit de cette forme, il faut et il suffit qu'elle soit la somme de deux fonctions $g(x)$ et $h(x)$ telles que :

1° *Quel que soit l'ensemble parfait $P \subseteq R^\star$, il existe au moins un point x_0 de* P *pour lequel la restriction de $g(x)$ à* P *possède la limite effective à gauche ou à droite, la limite en question étant effective si le point considéré est la limite du côté considéré des points de* P;

2° *$h(x)$ est nulle sauf sur un ensemble dénombrable au plus.*

Or, on peut montrer que si une fonction $f : R^\star \to R^\star$ est telle que sur tout parfait P il existe un point où la restriction de f à P à la limite à gauche ou à droite effective cette restriction a sur tout P un point de continuité. Par suite, la condition précédente pour la fonction $g(x)$ signifie simplement que $g(x)$ est la fonction d'au plus 1re classe de Baire au sens habituel. On a, aussi, le théorème suivant :

THÉORÈME 3. — *Les limites des suites convergentes des fonctions réglées peuvent être caractérisées comme fonctions, qui ne diffèrent que sur un ensemble au plus dénombrable arbitraire des fonctions de classe* $\leqq 1$ *de Baire* (au sens ordinaire).

Complément. — Si les fonctions réglées $f_n(x)$ du théorème 2 satisfont aux conditions :

1° $f_n(x-0)$ et $f_n(x+0)$ convergent pour tout x;

2° $f_n(x)$ appartient au segment $[f_n(x-0), f_n(x+0)]$,

on peut choisir $h(x)$ de ce théorème nulle et, par suite, $f(x)=\lim\limits_{n\to+\infty} f_n(x)$ est une fonction de classe $\leqq 1$ de Baire.

Désignons par $B_i^{(\text{reg.})}$ l'ensemble des restrictions réelles des fonctions $\in B_i^{S\to R}$, qui ne sont pas les restrictions des fonctions $\in B_j^{S\to R}$ pour aucun $j<i$. Alors les théorème 2 et 3 montrent :

$$B_0 \subset B_0^{(\text{reg.})},\quad B_0\cup B_1 \subset B_0^{(\text{reg.})}\cup B_1^{(\text{reg.})}\quad \text{(inclusion stricte)},$$

mais

$$B_0\cup B_1\cup B_2 = B_0^{(\text{reg.})}\cup B_1^{(\text{reg.})}\cup B_2^{(\text{reg.})}$$

et, pour $s\geqq 3$, $B_s = B_s^{(\text{reg.})}$.

(*) Séance du 1er février 1965.

(1) Quand nous parlons de fonction réelle, nous supposons qu'elle prend ses valeurs sur la droite réelle complétée $R^* = R\cup\{-\infty, +\infty\}$, organisée par la topologie, où les voisinages de $\pm\infty$ sont les demi-droites $(a, \pm\infty)$ $(-\infty < a < +\infty)$.

(*Université de Clermont-Ferrand, Faculté des Sciences,*
34, *avenue Carnot.*)

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Étude des formes différentielles liée à certaines G-structures.* Note (*) de Mme **Josiane Lehmann-Lejeune**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Calcul différentiel sur une variété munie d'une I-forme J à valeurs dans le module des champs de vecteurs.
Propriétés cohomologiques lorsque J est o-déformable.

Soit V une variété paracompacte, de dimension n, de classe C^∞, ainsi que tous les champs de tenseurs qui interviennent.

1. Sur V, une r-forme L à valeurs dans le module des champs de vecteurs détermine [1] une dérivation de degré r, d_L, sur l'algèbre des formes à valeurs scalaires telle que, pour toute p-forme ω de V, on ait

$$d_L\omega = d\omega\pi L + (-1)^r d(\omega\pi L) \tag{1}$$

où $\omega\pi L$ désigne la $(p+r-1)$-forme définie par

$$(\omega\pi L)(X_1, \ldots, X_{p+r-1}) = \frac{1}{(p-1)!\,r!}\sum_\alpha \varepsilon_\alpha\,\omega(L(X_{\alpha_1}, \ldots, X_{\alpha_r}), X_{\alpha_{r+1}}, \ldots, X_{\alpha_{r+p-1}}).$$

[ε_α = signature de la permutation $\alpha = (\alpha_1, \ldots, \alpha_{r+p-1})$]

Considérons en particulier, pour L, une 1-forme $J (r = 1)$. On a alors [1]

$$(d_J)^2 = d_T, \tag{2}$$

où T désigne la 2-forme

$$T(X, Y) = [JX, JY] - J([X, JY] + [JX, Y] - J[X, Y]).$$

Posons :

$$\{X, Y\} = [X, JY] + [JX, Y] - J[X, Y].$$

On vérifie que :

$$\mathfrak{S}(\{\{X, Y\}, Z\} + [T(X, Y), Z] + T([X, Y], Z)) = 0$$

($\mathfrak{S}$ symbole d'une sommation par rapport aux permutations circulaires de X, Y, Z).

Lemme. — *Si* $T = 0$, $\{,\}$ *définit, sur l'espace vectoriel réel des champs de vecteurs, une structure d'algèbre de Lie dont* Ker J *est un idéal.*

(1) devient :

$$(d_J\omega)(X_0, \ldots, X_p) = \sum_{i=0}^{p}(-1)^i JX_i.\omega(X_0, \ldots, \hat{X}_i, \ldots, X_p) + \sum_{i<j}(-1)^{i+j}\omega(\{X_i, X_j\}, X_0, \ldots, \hat{X}_i, \ldots, \hat{X}_j, \ldots, X_p). \tag{3}$$

Soit $\mathcal{C}\mathfrak{l}^p$ le faisceau des germes des p-formes ω sur V, à valeurs scalaires, telles que $\omega(X_1, \ldots, X_p) = 0$ dès que l'un des $X_i \in \operatorname{Ker} J$. Si $T = 0$, d'après (2), (3) et le lemme, on a un complexe de faisceaux fins ([2]) :

$$(4) \qquad \mathcal{C}\mathfrak{l}^0 \xrightarrow{d_J} \mathcal{C}\mathfrak{l}_1 \xrightarrow{d_J} \ldots \to \mathcal{C}\mathfrak{l}^p \xrightarrow{d_J} \mathcal{C}\mathfrak{l}^{p+1} \to \ldots.$$

Si $i(X)$ désigne le produit intérieur par le champ de vecteurs X, on définit ([3]) une dérivation de degré 0, $\mathcal{L}_J(X)$, en posant :

$$\mathcal{L}_J(X) = d_J . i(X) + i(X) . d_J.$$

On vérifie

$$(\mathcal{L}_J(X)\,\omega)\,(X_1, \ldots, X_p) = JX.\omega(X_1, \ldots, X_p) + \sum_{i=1}^{p} (-1)^i \omega(\{X, X_i\}, X_1, \ldots, \hat{X}_i, \ldots, X_p),$$

$$\mathcal{L}_J(X) . i(Y) - i(Y) . \mathcal{L}_J(X) = i(\{X, Y\})$$

et si la 2-forme T est nulle :

$$\mathcal{L}_J(X) . \mathcal{L}_J(Y) - \mathcal{L}_J(Y) . \mathcal{L}_J(X) = \mathcal{L}_J(\{X, Y\}),$$
$$\mathcal{L}_J(X) . d_J = d_J . \mathcal{L}_J(X).$$

2. Cas où J est o-déformable ([4]).

THÉORÈME. — *Si* J *est* o-*déformable* ([4]) *et si le tenseur de structure de la* G-*structure qu'elle définit est nul*, (4) *est une suite exacte de faisceaux fins.*

Il existe ([4]) alors un système de coordonnées $u_1, \ldots, u_n$ dans un voisinage U de tout point x de V, tel que :

a. $u_1 = c_1, \ldots, u_{s_{j-1}} = c_{s_{j-1}}, u_{s_j+1} = c_{s_j+1}, u_n = c_n$ est, pour toutes les valeurs d'un certain ouvert de R, de chaque constante c_i, une variété intégrale V_j de ∂_j [mêmes notations que précédemment ([4])] où :

$$s_j = n_1 + \ldots + n_j \quad \text{et} \quad n_j = \text{dimension}\, \partial_j, \qquad \text{avec} \quad J\,\partial_j \subset \partial_j.$$

b. Pour $1 \leq j \leq h$, ∂_j est associée à une valeur propre réelle λ_j (par convention, si 0 est valeur propre, $\lambda_1 = 0$) et :

$$J/\partial_j = \lambda_j \,\text{identité} + N_j$$

[N_j 1-forme nilpotente sur V_j pour laquelle $\partial/\partial u_{s_{j-1}+1}, \ldots, \partial/\partial u_{s_j}$ est une base adaptée ([4])]

c. Pour $h+1 \leq j \leq g$, ∂_j est associée à deux valeurs propres imaginaires conjuguées $\sigma_j \pm i\tau_j$ (on pose $n_j = 2n'_j$) et dans la base $\partial/\partial u_{s_{j-1}+1}, \ldots, \partial/\partial u_{s_j}$, J/∂_j s'écrit

$$\begin{pmatrix} \sigma_j I & -\tau_j I \\ \tau_j I & \sigma_j I \end{pmatrix} + N_j, \qquad \text{avec} \quad N_j = \begin{pmatrix} N'_j & 0 \\ 0 & N'_j \end{pmatrix}$$

[I matrice unité, N'_j matrice nilpotente associée à un endomorphisme d'espace vectoriel dans une base adaptée ([4])].

La démonstration est algébrique et utilise la proposition suivante :

Soient M un module libre de dimension finie n sur un anneau A commutatif avec élément unité, $\xi_1, \ldots, \xi_n$ une base de M, E l'algèbre extérieure du module M.

On note μ_i la multiplication par ξ_i dans E : $\alpha \to \xi_i \alpha$.

Supposons données n applications additives de A dans A, δ_i, telles que :

$$\delta_i 1 = 0; \qquad \delta_i \delta_j = \delta_j \delta_i.$$

Les éléments

$$\xi_\sigma = \xi_{i_1} \wedge \ldots \wedge \xi_{i_p}$$

[où $\sigma = (i_1, \ldots, i_p)$ vérifie $1 \leq i_1 < \ldots < i_p \leq n$] forment une base de E.

On définit une application d de E dans E en posant :

$$d = \sum_{i=1}^{n} \delta_i \mu_i, \qquad \text{soit} \quad d\left(\sum_\sigma a_\sigma \xi_\sigma\right) = \sum_{i=1}^{n} \sum_\sigma (\delta_i a_\sigma)\, \xi_i \wedge \xi_\sigma.$$

Soit E_p l'ensemble des éléments de degré p de E. On vérifie facilement que :

$$dE_p \subset E_{p+1}; \qquad d^2 = 0;$$

On pose

$$H_p(d, M) = \frac{\operatorname{Ker}(d : E_p \to E_{p+1})}{dE_{p-1}} \quad \text{pour tout } p \geq 1.$$

Proposition (Lemme de Serre) ([5]). — $\forall p \geq 1$, $H_p(d, M) = 0$ *si le critère suivant est vérifié :*

$$\forall\, m \text{ entier}, (1 \leq m \leq n), \qquad \forall\, a \in A \quad \text{tel que} \quad \delta_{m+1} a = \ldots = \delta_n a = 0,$$
$$\text{il existe } b \in A \quad \text{tel que} \quad \delta_{m+1} b = \ldots = \delta_n b = 0; \qquad \delta_m b = a.$$

Dans le cas considéré, A est l'anneau des fonctions sur U, M le module sur A de base :

$$\lambda_j du_i \quad \text{pour } 1 \leq j \leq h, \qquad \text{et} \qquad s_{j-1} + 1 \leq i \leq s_j \quad \text{tel que} \quad N_j \frac{\partial}{\partial_{u_i}} = 0;$$
$$du_i \quad \text{pour tous les autres indices } i.$$

D'après (3) $d_J = \sum_{i=1}^{n} \delta_i \mu_i$ avec :

pour $1 \leq j \leq h$ et $s_{j-1} + 1 \leq i \leq s_j$,

$$\delta_i = \frac{\partial}{\partial u_i} \qquad \text{si} \quad N_j \frac{\partial}{\partial u_i} = 0,$$

$$\delta_i = \lambda_j \frac{\partial}{\partial u_i} + \frac{\partial}{\partial u_k} \qquad \text{si} \quad N_j \frac{\partial}{\partial u_i} = \frac{\partial}{\partial u_k};$$

pour $h + 1 \leq j \leq g$ et $s_{j-1} + 1 \leq i \leq s_j + n'_j$,

$$\delta_i = \sigma_j \frac{\partial}{\partial u_i} + \tau_j \frac{\partial}{\partial u_{i+n'_j}} \qquad \text{si} \quad N_j \frac{\partial}{\partial u_i} = 0,$$

$$\delta_i = \sigma_j \frac{\partial}{\partial u_i} + \frac{\partial}{\partial u_k} + \tau_j \frac{\partial}{\partial u_{i+n'_j}} \qquad \text{si} \quad N_j \frac{\partial}{\partial u_i} = \frac{\partial}{\partial u_k};$$

pour $h+1 \leqq j \leqq g$ et $s_{j-1}+n'_j+1 \leqq i \leqq s_j$,

$$\delta_i = \sigma_j \frac{\partial}{\partial u_i} - \tau_j \frac{\partial}{\partial u_{i-n'_j}} \qquad \text{si } \mathrm{N}_j \frac{\partial}{\partial u_i} = 0,$$

$$\delta_i = \sigma_j \frac{\partial}{\partial u_i} + \frac{\partial}{\partial u_k} - \tau_j \frac{\partial}{\partial u_{i-n'_j}} \qquad \text{si } \mathrm{N}_j \frac{\partial}{\partial u_i} = \frac{\partial}{\partial u_k}.$$

Les conditions du lemme de Serre sont vérifiées. Donc si ω est une section de $\mathcal{A}^p$, $p \geqq 1$, telle que $d_\mathrm{J}\omega = 0$, pour tout x de V, il existe un ouvert U contenant x et une section α de $\mathcal{A}^{p-1}$ au-dessus de U tels que :

$$\omega/\mathrm{U} = d_\mathrm{J}\alpha,$$

d'où le théorème.

Les fonctions f sur U telles que $d_\mathrm{J} f = 0$, sont les fonctions localement constantes sur U si 0 n'est pas valeur propre, les fonctions des seules coordonnées $u_1, \ldots, u_{\sum_{m=1}^{l} p_m}$ si 0 est valeur propre $\left(1 \leqq i \leqq \sum_{m=1}^{l} p_m \text{ équivaut à } \partial/\partial u_i \notin \mathrm{Im}\,\mathrm{J}\right)$. Soient $\mathcal{A}$ le faisceau des germes de ces fonctions sur V, j l'inclusion $\mathcal{A} \to \mathcal{A}^0$.

Appelons d_J-cohomologie la cohomologie du complexe formé par les sections au-dessus de V des faisceaux $\mathcal{A}^p (p \geqq 0)$.

Corollaire.

$$0 \to \mathcal{A} \xrightarrow{j} \mathcal{A}^0 \xrightarrow{d_\mathrm{J}} \ldots \to \mathcal{A}^p \xrightarrow{d_\mathrm{J}} \mathcal{A}^{p+1} \to \ldots$$

est une résolution fine du faisceau $\mathcal{A}$ *et la cohomologie à valeurs dans* $\mathcal{A}$ *est isomorphe à la* d_J*-cohomologie* (2).

(*) Séance du 8 février 1965.

(1) A. Fröhlicher et A. Nijenhuis, *Proc. Kon. Ned. Akad.*, A. 59, 1956, p. 338-359.

(2) F. Hirzebruch, *Neue topologische Methoden in der algebraischen Geometrie*, 1962.

(3) J. Klein, *Ann. Inst. Fourier*, Grenoble, 12, 1962.

(4) J. Lehmann-Lejeune, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4216 et 260, 1965, p. 772. Dans ces Notes, on se référait à un article de Kobayashi qui contient une erreur : dans un système de coordonnées $u_1, \ldots, u_n$ traduisant la structure locale de produit, Kobayashi considérait que J/V_j dépendait d'un certain nombre de paramètres, $u_1, \ldots, u_{s_{j-1}}, u_{s_j+1}, \ldots, u_n$; mais si les coordonnées $u'_{s_{j-1}+1}, \ldots, u'_{s_j}$, associées à la structure intégrable, dépendent de $u_1, \ldots, u_{s_{j-1}}, u_{s_j+1}, \ldots, u_n$, le système de coordonnées $u_1, \ldots, u_{s_{j-1}}, u'_{s_{j-1}+1}, \ldots, u'_{s_j}, u_{s_j+1}, \ldots, u_n$ ne respecte plus la structure locale de produit. En fait, J/V_j est indépendant de $u_1, \ldots, u_{s_{j-1}}, u_{s_j+1}, \ldots, u_n$, comme on le voit facilement en considérant le tenseur de Nijenhuis (qui est nul), associé à la 1-forme, sur V,

$$\mathrm{J}' = (\mathrm{J} - \lambda\, \mathrm{I}d).e_j(\mathrm{J}),$$

où λ est un réel quelconque qui n'est pas valeur propre de J.

(5) C. Chevalley, Cours de Mathématiques III, Institut Henri Poincaré, 1958-1959.

(79, *rue Brillat-Savarin, Paris*, 13e.)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur une notion de droites moyennes d'une répartition.* Note (*) de M. **Jean-Louis Boursin**, présentée par M. René Garnier.

On a précédemment [1] déterminé la « quantité d'alignement » Q d'un échantillon de trois points F, F′, F″ à distribution normale dans le plan. Considérons les droites certaines Δ qui jouissent de la propriété dite « de moyenne » :

La distance moyenne d'un point aléatoire à Δ *est égale à* Q.

Une telle droite, s'il en existe sera appelée droite moyenne. Cette définition vaut, bien entendu, quelle que soit la distribution parente, quelque définition qu'on adopte pour la distance ou pour la moyenne. Les choix faits dans cette Note n'ont été dictés que par le souci de réduire la partie technique à l'extrême en utilisant des calculs déjà faits dans [1] : ils sont par nature révisables, notamment pour l'extension de ces notions à R^n où à un espace de Hilbert séparable.

1. Moyenne linéaire. — *a. Distribution maxwellienne.* — On connaît alors la loi de la distance d'un point de l'échantillon à la droite joignant les deux autres, σ étant pris égal à 1 :

$$F(h) = \frac{2}{\sqrt{3\pi}} \int_0^h \exp - \frac{s^2}{3}\, ds.$$

Par raison de symétrie, on peut se borner à la recherche de droites moyennes parallèles à l'un des axes de coordonnées rectangulaires Ox Oy, soit par exemple : $y = p$.

L'équation définissant les éventuelles valeurs de p s'écrit alors

$$\frac{1}{2\pi} \iint_{R^2} \exp - \frac{1}{2}(x^2 + y^2)\, |y - p|\, dx\, dy = \frac{2}{\sqrt{3\pi}} \int_0^\infty h \exp - \frac{h^2}{3}\, dh.$$

qui se réduit en

$$G(p) = p \int_0^p e^{-\frac{1}{2}y^2}\, dy + e^{-\frac{1}{2}p^2} = \sqrt{3\pi},$$

$G(p)$ est pair, infini avec p et croissant à partir de l'unité. Il existe donc deux valeurs de p, ou, dans le plan, un cercle, concentrique à la distribution enveloppe des droites moyennes.

b. Cas général. — Alors

$$F(h) \simeq \iiiint_{R^4} dF'\, dF'' \iint_{(A)} dF.$$

Définissons F′ et F″ par des abscisses sur leur support d'équation :

$$\frac{x}{\sigma}\cos\theta + \frac{y}{\sigma'}\sin\theta - p = 0,$$

soient r et r' et par p et θ; quant au point F, il est défini non par ses coordonnées cartésiennes xy mais par

$$s = \frac{x}{\sigma}\cos\theta + \frac{y}{\sigma'}\sin\theta - p \qquad \text{et} \qquad t = \frac{x}{\sigma}\sin\theta - \frac{y}{\sigma'}\cos\theta.$$

Car alors l'intégrale interne devient

$$\iint \exp - \frac{1}{2}\left(t^2 + (s+p)^2\right) dt\, ds,$$

t pouvant prendre toute valeur et s seulement celles dont la valeur absolue est inférieure à

$$h\sqrt{\frac{\cos^2\theta}{\sigma^2} + \frac{\sin^2\theta}{\sigma'^2}}.$$

L'intégration en t détermine une constante. Le jacobien concernant les coordonnées de F′ et F″ est $r - r'$ et l'intégrand devient

$$\exp - \frac{1}{2}\left[2p^2 + r^2 + r'^2 + (s+p)^2\right]$$

si bien que les variables r et r' déterminent à leur tour des constantes. Pour p, en écrivant

$$2p^2 + (s-p)^2 = 3\left(p + \frac{s}{3}\right)^2 + \frac{2s^2}{3}$$

et en intégrant sur R en $p + (s/3)$, cette variable s'élimine aussi. Finalement

$$F(h) \simeq \iint \exp - \frac{s^2}{3}\, ds\, d\theta.$$

Le coefficient se rétablit sans peine en $(1/\sqrt{3\pi})(2/\pi)$ et il en résulte la valeur de Q :

$$Q = \sqrt{3\pi}\,\frac{2}{\pi^2}\int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{dx}{\sqrt{\frac{\cos^2 x}{\sigma^2} + \frac{\sin^2 x}{\sigma'^2}}}.$$

Les coordonnées d'éventuelles droites moyennes doivent alors vérifier

$$Q = \frac{1}{2\pi\sigma\sigma'}\iint_{R^2} \exp - \frac{1}{2}\left(\frac{x^2}{\sigma^2} + \frac{y^2}{\sigma'^2}\right)\left|\frac{\frac{x}{\sigma}\cos\theta + \frac{y}{\sigma}\sin\theta - p}{\sqrt{\frac{\cos^2\theta}{\sigma^2} + \frac{\sin^2\theta}{\sigma'^2}}}\right| dx\, dy$$

qui se réduit par les mêmes procédés que plus haut à une formule tout à fait semblable

$$G(p) = \frac{\sqrt{6}}{2}\sqrt{\frac{\cos^2\theta}{\sigma^2} + \frac{\sin^2\theta}{\sigma'^2}}\,\frac{2}{\pi}\int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{dx}{\sqrt{\frac{\cos^2 x}{\sigma^2} + \frac{\sin^2 x}{\sigma'^2}}}.$$

Il est encore aisé de voir que dans toute direction il existe deux droites moyennes d'ailleurs symétriques par rapport au centre de la distribution.

2. On obtient des résultats d'une simplicité encore plus remarquable en usant, toutes autres hypothèses égales, de la moyenne quadratique. $F(h)$ conserve la même expression et, dans le cas maxwellien, les éventuelles valeurs de p sont définies par

$$\frac{1}{2\pi}\iint_{R^2} \exp -\frac{1}{2}(x^2+y^2)\,(y-p)^2\,dx\,dy = \frac{2}{\sqrt{3\pi}}\int_0^{\infty} h^2 \exp -\frac{h^2}{3}\,dh$$

qui se réduit facilement à

$$p = \pm\sqrt{2}.$$

Les droites moyennes enveloppent un cercle de rayon $\sqrt{2}$.

Dans le cas général, avec la même expression de $F(h)$ qu'en 1 (*b*) on obtient

$$Q = \frac{3}{\pi}\int_0^{\pi} \frac{dx}{\dfrac{\cos^2 x}{\sigma^2} + \dfrac{\sin^2 x}{\sigma'^2}} = 3\sigma\sigma'$$

et les coordonnées d'éventuelles droites moyennes doivent vérifier l'équation :

$$3\sigma\sigma' = \frac{1}{2\pi\sigma\sigma'}\iint_{R^2} \exp -\frac{1}{2}\left(\frac{x^2}{\sigma^2}+\frac{y^2}{\sigma'^2}\right)\frac{\left(\dfrac{x}{\sigma}\cos\theta + \dfrac{y}{\sigma'}\sin\theta - p\right)^2}{\left(\dfrac{\cos^2\theta}{\sigma^2} + \dfrac{\sin^2\theta}{\sigma^2}\right)}\,dx\,dy$$

qui par les mêmes réductions que plus haut se résoud en

$$3\sigma\sigma' = \frac{1}{2\pi}\iint_{R^2} \frac{\exp -\frac{1}{2}(u^2+v^2)}{\dfrac{\cos^2\theta}{\sigma^2} + \dfrac{\sin^2\theta}{\sigma'^2}}\,(u-p)^2\,du\,dv$$

et finalement en

$$1 + p^2 = \left(\frac{\sigma'}{\sigma}\cos^2\theta + \frac{\sigma}{\sigma'}\sin^2\theta\right)$$

ou, en revenant aux coordonnées eulériennes q, α :

$$q^2 - 3\sigma\sigma' - \sigma^2\cos^2\alpha - \sigma'^2\sin^2\alpha.$$

Les droites moyennes enveloppent ainsi une courbe, inverse par rapport à son centre d'une conique dont les axes sont ceux de la distribution et dont le genre dépend de l'aplatissement de la distribution. σ étant pris pour unité, les résultats peuvent se résumer dans le schéma

	hyperbole		S		ellipse		cercle		ellipse		S		hyperbole	
0			1/3				1				3			σ'

On retrouve bien entendu le cas particulier étudié en préliminaire et l'on met en évidence deux distributions singulières S d'excentricité $2\sqrt{2}/3$ pour lesquelles l'enveloppe se décompose en deux cercles.

(*) Séance du 8 février 1965.

(1) BOURSIN, *Thèse*, Paris, 1964.

(*École d'Application du Train, Tours, Indre-et-Loire.*)

STATISTIQUE. — *Spectre du courant dans un tube à vide.* Note (*) de M. **Robert Legendre**, présentée par M. Maurice Roy.

Le courant dans un tube à vide est un modèle stochastique utilisé pour schématiser des phénomènes électriques ou mécaniques variés. Ce courant étant une distribution, on montre ci-après comment on peut l'étudier plus généralement que par l'intermédiaire d'une réponse à son excitation.

1. Si la charge d'un électron est prise pour unité, l'intensité du courant qui s'établit dans un tube à vide est :

$$I(t) = \sum_k \delta(t - t_k)$$

où $\delta(t)$ est la fonction de Dirac tandis que les époques t_k d'arrivée des électrons à l'anode sont distribuées au hasard, sur l'échelle du temps t, avec la moyenne de ν, pour leur nombre par unité de temps, ce qui signifie que la probabilité pour qu'il y ait j valeurs t_k dans un intervalle quelconque ΔT est :

$$p(j) = \frac{(\nu \Delta T)^j e^{-\nu \Delta T}}{\Gamma(j+1)}$$

où $\Gamma(j+1) = j\,!$ est la fonction eulérienne de seconde espèce, tandis que $p(j)$ est la loi des probabilités de Poisson :

$$\sum_0^\infty p(j) = 1; \qquad \sum_0^\infty j\,p(j) = \nu \Delta T; \qquad \sum_0^\infty j^2 p(j) = \nu \Delta T + \nu^2 (\Delta T)^2.$$

La fonction $p(j)$ est convenablement normalisée, la valeur probable de j est $\nu \Delta T$ et l'écart quadratique moyen par rapport à cette valeur devient négligeable lorsque ΔT croît.

Pour éviter l'emploi des distributions, on préfère généralement étudier $I(t)$ indirectement, par l'intermédiaire de la réponse d'un système linéaire amorti à l'excitation $I(t)$. Cela masque toutefois la généralité des lois de réponse qui s'appliquent aux distributions comme aux fonctions.

2. La valeur moyenne de $I(t)$ est

$$\bar{I}(t_0) = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_{t_0 - \frac{T}{2}}^{t_0 + \frac{T}{2}} I(t)\, dt$$

$$= \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \sum_k \left[H\left[t_0 + \frac{T}{2} - t_k\right] - H\left(t_0 - \frac{T}{2} - t_k\right) \right] = \lim \frac{m}{T},$$

où $H(t) = \int_{-\infty}^{t} \delta(t')\, dt'$, est la fonction échelon tandis que m est le nombre de valeurs de t_k comprises entre $t_0 - (T/2)$ et $t_0 + (T/2)$.

La valeur probable de ce nombre est νT et $\bar{I}(t_0) \to \nu$, valeur indépendante de t_0. Le processus stochastique est ergodique.

3. La fonction d'autocorrélation est définie par la limite, si elle existe au sens des distributions,

$$\psi(\tau, t_0) = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_{t_0 - \frac{T}{2}}^{t_0 + \frac{T}{2}} I\left(t - \frac{T}{2}\right) I\left(t + \frac{T}{2}\right) dt.$$

Pour calculer l'intégrale, il est commode de considérer que la fonction échelon $H(t)$ et la fonction de Dirac $\delta(t)$ sont des pseudo-limites pour $\varepsilon > 0$ tendant vers zéro des parties réelles des fonctions analytiques de $t + i\varepsilon$ ci-après :

$$H(t) = \mathcal{R} \lim_{\varepsilon \to 0} \frac{i}{\pi} \ln[-(t + i\varepsilon)],$$

$$\delta(t) = \mathcal{R} \lim_{\varepsilon \to 0} \frac{i}{\pi (t + i\varepsilon)},$$

où ln est le symbole du logarithme néperien.

Le calcul, dont la discussion est un peu longue, fournit :

$$\psi(\tau, t_0) = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \sum_k \sum_l \left[H\left(t_0 + \frac{T}{2} - \frac{t_k + t_l}{2}\right) - H\left(t_0 - \frac{T}{2} - \frac{t_k + t_l}{2}\right) \right] \delta(\tau + t_k - t_l).$$

Pour étudier cette limite, il est commode de former l'intégrale :

$$\begin{aligned} \mathcal{S}(t) &= \int_{-\tau}^{\tau} \psi(\tau', t_0)\, d\tau' \\ &= \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \sum_k \sum_l \left[H\left(t_0 + \frac{T}{2} - \frac{t_k + t_l}{2}\right) - H\left(t_0 - \frac{T}{2} - \frac{t_k + t_l}{2}\right) \right] \\ &\quad \times [H(\tau + t_k - t_l) - H(-\tau + t_k - t_l)] = \lim_{\tau \to \infty} \frac{m'}{T}. \end{aligned}$$

où m' représente le nombre des combinaisons des valeurs de t_k et t_l telles que :

$$|t_k - t_l| < \tau; \qquad t_0 - \frac{T}{2} < \frac{t_k + t_l}{2} < t_0 + \frac{T}{2}.$$

4. La probabilité pour qu'il y ait j valeurs de t_l entre $t_k - \tau$ et $t_k + \tau$ est la probabilité pour qu'il y ait $j - 1$ valeurs de t_l autres que t_k, soit :

$$p'(j) = \frac{(2\nu\tau)^{j-1} e^{-2\nu\tau}}{\Gamma(j)};$$

$$\sum^{\infty} p'(j) = 1, \qquad \sum_0^{\infty} j\, p'(j) = 1 + 2\nu\tau.$$

La valeur probable de j est donc $1 + 2\nu\tau$ mais ceci n'est pas immédiatement applicable au calcul de m' si $(t_k + t_l)/2$ ne reste pas entre les limites prescrites. Toutefois l'erreur acceptée en retenant cette valeur pour toutes les époques t_k et en admettant que t_k prend toutes les valeurs entre $t_0 - (T/2)$

et $t_0 + (T/2)$, tend vers zéro lorsque T croît pour τ fixé. Le nombre probable de ces valeurs de t_k est alors νT et par conséquent la valeur de m' est asymptotique à $\nu T(1 + 2\nu\tau)$ et $\mathcal{S}(\tau)$ peut s'écrire :

$$\mathcal{S}(\tau) = \int_{-\tau}^{\tau} [\nu\,\delta(T') + \nu^2]\,d\tau' = \int_{-\tau}^{\tau} \psi(\tau', t_0)\,d\tau'.$$

C'est en ce sens qu'il peut être considéré que $\psi(\tau, t_0)$ a une limite indépendante de l'échantillon considéré et de t_0 :

$$\psi(\tau, t_0) = \nu\,\delta(\tau) + \nu^2,$$

et que le caractère ergodique se trouve confirmé (¹).

5. Le spectre de la fonction $I(t)$ est, au facteur 2 près, la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation, qui est :

$$\chi(f) = \nu + \nu^2\,\delta(f); \qquad \int_{-f}^{f} \chi(f)\,df = 2\nu f + \nu^2,$$

où f est la fréquence.

Le caractère stochastique stationnaire et ergodique est ainsi présenté sous une autre forme.

6. Les résultats ci-dessus permettent d'étudier la réponse d'un système linéaire à l'excitation $I(t)$ à l'aide des formules générales.

Si $h(t)$ est la réponse à l'impulsion $\delta(t)$, la fonction d'autocorrélation de la réponse à $I(t)$ est :

$$\psi_r(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} h\left(t' - \frac{T}{2}\right) h\left(t' + \frac{T}{2}\right) \psi(\tau + t' - t'')\,dt'\,dt'',$$

et la substitution de la valeur de $\psi(\tau)$ trouvée ci-dessus donne :

$$\psi_r(\tau) = \nu^2 \left[\int_{-\infty}^{+\infty} h(t)\,dt\right]^2 + \nu \int_{-\infty}^{\infty} h(t - \tau)\,h(t + \tau)\,dt,$$

avec en particulier, pour $\tau = 0$, la valeur quadratique moyenne de la réponse :

$$\overline{J^2} = \psi_r(0) = \nu^2 \left[\int_{-\infty}^{\infty} h(t)\,dt\right]^2 + \nu \int_{-\infty}^{\infty} h^2(t)\,dt.$$

La transformée du spectre est :

$$\chi_r(f) = |H(f)|^2 (\nu + \nu^2\,\delta(f)),$$

où $H(f)$ est la transformée de Fourier de $h(t)$.

(*) Séance du 8 février 1965.

(¹) M. Paul Lévy, à qui ce résultat a été communiqué, me fait remarquer qu'il constitue une vérification du fait que $\psi(\tau, t_0)$, fonction d'autocorrélation empirique, tend presque sûrement vers la fonction d'autocorrélation théorique. Le caractère, stationnaire de $I(t)$, permettait de le prévoir.

(Technique de l'O.N.E.R.A.,
25, avenue du Maréchal-Leclerc, Châtillon-sous-Bagneux, Seine.)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur l'action hydrodynamique qui s'exerce sur les corps poreux.* Note (*) de M. **Ştefan I. Gheorghitza**, présentée par M. Henri Villat.

On déduit ici les formules de l'action hydrodynamique sur les corps poreux isotropes non homogènes du deuxième type.

Nous avons donné les expressions de la force résultante $\vec{R}$ et du moment résultant $\vec{M}$ qu'exerce un fluide sur un corps poreux isotrope [1], et nous les avons appliquées à quelques cas concrets. En particulier, nous avons généralisé la formule de Stokes pour une sphère imperméable [[2], [3]]; MM. D. D. Joseph et L. N. Tao ont retrouvé récemment une formule analogue [4]. Soient D le domaine occupé par le corps, limité par une surface S régulière, m la porosité, p la pression, $\vec{\Phi}_n$ la force qu'exerce le fluide sur l'élément de surface ds en un point quelconque de S et correspondant à l'orientation de la normale vers l'extérieur de S. On a

$$\vec{R}=\iint_S (1-m)\,\vec{\Phi}_n\,ds-\iiint_D m\,\operatorname{grad} p\,dv, \tag{1}$$

$$\vec{M}=\iint_S (1-m)\,\vec{r}\times\vec{\Phi}_n\,ds-\iiint_D m\vec{r}\times\operatorname{grad} p\,dv. \tag{2}$$

Ici nous particularisons ces formules générales pour le cas des corps poreux du deuxième type, c'est-à-dire pour les corps homogènes par portions [5]. Le domaine D occupé par le corps se décompose alors en n domaines disjoints D_j ($j=1, 2, \ldots, n$), dans chaque domaine D_j le coefficient de filtration ayant une valeur constante k_j. Nous admettons, comme d'habitude, que la porosité superficielle de S_j (la surface régulière qui délimite D_j) est égale à m_j, m_j étant la constante qui caractérise la porosité du milieu contenu dans D_j. Soit S_{j0} la partie de S_j qui est en contact avec le fluide à l'extérieur du corps poreux. Si les domaines D_j ($j=1, 2, \ldots, g$) sont en contact avec le fluide libre, on a $S=\bigcup_1^g S_{i0}\ (g\leq n)$. De même, soit S_{jl} la partie de S_j séparant D_j de D_l. Alors, d'après (1),

$$\vec{R}=\sum_1^g (1-m_j)\iint_{S_{j0}} \vec{\Phi}_{nj}\,ds_j-\sum_1^n m_j\iiint_{D_j}\operatorname{grad} p_j\,dv_j,$$

où $\vec{\Phi}_{nj}$ est la force exercée par le fluide sur la surface du corps pour le point d'application de $\vec{n}$ contenu dans S_{j0}. En appliquant le théorème de Gauss aux intégrales de volume et en tenant compte de ce que $p_i=p_j$ sur S_{ij} ($i\neq j$) et $p_j=p$ sur S_{j0}, où p est la pression à l'extérieur du corps

poreux, nous pouvons écrire

$$(3)\quad \vec{R}=\sum_{1}^{g}\left[(1-m_j)\iint_{S_{j0}}\vec{\Phi}_{nj}\,ds_j-m_j\iint_{S_{j0}}p\vec{n}_j\,ds_j\right]-\sum_j\sum_l{}'(m_j-m_l)\iint_{S_{jl}}p_j\vec{n}_j\,ds_{jl}.$$

Ici l'accent signifie que, pour deux valeurs déterminées de j et l, pour lesquelles S_{jl} existe, on ne prend pas l'intégrale sur S_{lj}.

Si le fluide à l'extérieur du corps est parfait, on a

$$\vec{R}=-\iint_{S}p\vec{n}\,ds-\sum_j\sum_l{}'(m_j-m_l)\iint_{S_{jl}}p_j\vec{n}_j\,ds_{jl}.$$

Quant à $\vec{M}$, il a une expression analogue, à cela près que sous les signes d'intégrales apparaissent les produits vectoriels de $\vec{r}$ avec $\vec{\Phi}_{nj}$ et $\vec{n}_j$.

Deux cas particuliers sont à signaler pour les corps formés par l'adjonction de deux milieux homogènes différents. On peut avoir ou S_{10}, S_{20} ($S_{10}\cup S_{20}=S$) et S_{12} une surface ouverte, ou S_{10} ($\equiv S$) et S_{12} une surface fermée. Dans le premier cas,

$$(4)\quad \vec{R}=(1-m_1)\iint_{S}\vec{\Phi}_{n1}\,ds_1+(1-m_2)\iint_{S_{20}}\vec{\Phi}_{n2}\,ds_2$$
$$-m_1\iint_{S}p\vec{n}_1\,ds_1-m_2\iint_{S_{20}}p\vec{n}_2\,ds_2-(m_1-m_2)\iint_{S_{12}}p_1\vec{n}_1\,ds_{12},$$

tandis que dans le second

$$(5)\quad \vec{R}=(1-m_1)\iint_{S}\vec{\Phi}_n\,ds-m_1\iint_{S}p\vec{n}\,ds-(m_1-m_2)\iint_{S_{12}}p_1\vec{n}_1\,ds_{12}.$$

Il résulte de (5) qu'on doit calculer la force $\vec{R}$ comme si tout le corps était homogène et caractérisé par la porosité du milieu en contact avec le fluide libre, et puis ajouter un terme qui tient compte de la non-homogénéité du corps.

Des applications de ces formules seront publiées ailleurs.

(*) Séance du 8 février 1965.

(1) Şt. I. Gheorghiţă, *Bul. Şt. Mat. Fiz.*, 7, 1955, p. 149.
(2) Şt. I. Gheorghiţă, *C. Acad. R. P. R.*, 5, 1955, p. 661.
(3) Şt. I. Gheorghiţă, *Bul. Şt. Mat. Fiz.*, 7, 1955, p. 751.
(4) D. D. Joseph et L. N. Tao, *Z. angew. Math. Mech.*, 44, 1964, p. 361.
(5) Şt. I. Gheorghiţă, *St. Cerc. Mat.*, 6, 1955, p. 273.

(*Institut de Mathématique de l'Académie de la R. P. R., str. M. Eminescu 47, Bucarest 3.*)

AÉRODYNAMIQUE. — *Nouveaux résultats concernant le développement asymptotique du potentiel des vitesses à grande distance d'un profil plan transsonique.* Note (*) de M. **Daniel Euvrard**, présentée par M. Henri Villat.

Le problème avait été envisagé dans une Note récente [1]. Le principe de l'étude consistait à transposer dans le plan physique des résultats connus, dans le plan de l'hodographe, pour un gaz fictif de Tricomi; puis à en déduire, par comparaison, des résultats analogues pour un gaz parfait. Cette fois, on étudie le cas du gaz parfait par une méthode directe. On retrouve les résultats précédents, et l'on parvient à les simplifier, à les préciser et à les compléter.

1. On considère un profil *quelconque*, plongé dans un écoulement uniforme, parallèle à l'axe des x, et *sonique, à l'infini* ($q = c^\star = 1$). Le fluide est un *gaz parfait*, d'indice adiabatique constant γ. Soit Φ^{P} le potentiel des vitesses de perturbation par rapport à la vitesse sonique (1, 0). On veut développer Φ^{P} en série de la forme

$$\Phi^{\text{P}} = \Phi + \Phi_{p^\star} + \Phi_{p^{\star\star}} \ldots + \Phi_p + \ldots; \tag{1}$$

$$\left\{\begin{array}{l} \Phi = y^{\frac{2}{5}} f(\zeta), \qquad \Phi_{p^\star} = y^{p^\star} f_{p^\star}(\zeta), \qquad \Phi_{p^{\star\star}} y^{p^{\star\star}} f_{p^{\star\star}}(\zeta), \qquad \ldots, \\ \qquad \Phi_p = y^p f_p(\zeta), \qquad \ldots, \qquad \zeta = x(\gamma+1)^{-\frac{1}{3}} y^{-\frac{2}{3}}. \end{array}\right. \tag{1 bis}$$

Le terme dominant, Φ, est la « solution homogène » symétrique bien connue. Les indices $2/5$, $p^\star$, $p^{\star\star}$, ..., p, ... vont en décroissant, et le développement vaut pour les grandes valeurs de $|y|$. Chaque terme doit être *régulier au voisinage des deux caractéristiques-limites*, et, de plus, *prolongeable à travers le demi-axe des x négatifs*, en sorte qu'on puisse raccorder la région où y tend vers $+\infty$ et celle où y tend vers $-\infty$.

Si l'on porte le développement (1) dans l'équation *exacte* que doit vérifier Φ^{P} pour un gaz parfait sans effets dissipatifs, on voit apparaître un certain opérateur $\mathcal{L}(\bar{f}_p, f, p)$ linéaire par rapport à $\bar{f}_p$. L'équation $\mathcal{L} = 0$ possède deux points singuliers dans la zone transsonique, $\zeta = -\infty$ (demi-axe des x négatifs) et $\zeta = 1$ (caractéristiques-limites pour la solution homogène). On définit deux solutions indépendantes de l'équation $\mathcal{L} = 0$; l'une, notée $\bar{f}_p^{\text{S}}$, correspond à un écoulement symétrique par rapport à $\zeta = -\infty$; l'autre, notée $\bar{f}_p^{\text{A}}$, correspond à un écoulement antisymétrique. Chacune de ces deux solutions comprend un terme régulier et un terme singulier en $\zeta = 1$. Pour certaines valeurs de p, dites « *valeurs propres* », l'une des deux solutions, dite alors « *fonction propre* », est purement régulière en $\zeta = 1$.

Le paramétrage de la fonction $f(\zeta)$, donné par Frankl' [premières formules (4)], permet de remplacer la variable ζ par la variable s. Si l'on pose $g_p(s) = s^{p/2} \bar{f}_p(\zeta)$, puis $t = 3/4\,s$ et $h_p(t) = g_p(s)$, l'équation $\mathcal{L} = 0$ se transforme en une équation hypergéométrique

$$(1-t)\,t h''_p + [c - (a+b+1)]\,h'_p - ab h_p = 0; \qquad a = \frac{5p}{2}, \qquad b = \frac{2-5p}{6}, \qquad c = \frac{1}{2}. \tag{2}$$

On obtient les *valeurs propres* inférieures à $2/5$:

$$p = -\frac{k}{5} \qquad (k = 0, 1, 2, 3, \ldots). \tag{3}$$

Les fonctions propres sont alternativement $\bar{f}^{(S)}$ (si $k = 2k'$) et $\bar{f}^{(A)}$ (si $k = 2k' + 1$).

On montre que les valeurs de p intervenant dans le développement (1) sont les valeurs propres. Mais $f_{-k/5}(s)$ vérifie en général une équation non homogène, dont le second membre $D_{-k/5}$ fait intervenir les fonctions précédentes.

2. Ainsi, $p^{\star} = 0$ et $p^{\star\star} = -1/5$; Φ_0 est *symétrique* et $\Phi_{-1/5}$ *antisymétrique*. Les expressions de $f_0 = f^{\star}$ fournies par la Note précédente s'intègrent deux fois; celles donnant $f_{-1/5} = f^{\star\star}$ sont très simples. Finalement, on obtient, en amont des chocs

$$\left\{\begin{aligned} &\zeta = \frac{a_1^{\frac{1}{5}}(2s-1)}{2s^{\frac{2}{5}}}, \qquad f = \frac{a_2^{\frac{3}{5}}(2s^2 - 3s + 6)}{6s^{\frac{1}{5}}},\\ &f^{\star} = \frac{a_1[6\gamma(-2s^3+5s^2-5s) + 5(-2s^3+5s^2+3s)]}{60(\gamma+1)^{\frac{1}{3}}}, \qquad f^{\star\star} = kk_{(-)}s^{\frac{3}{5}}; \end{aligned}\right. \tag{4}$$

$$a_1 = \frac{2^9 . 3^3}{5^5}, \qquad k_{(-)} = \frac{-2^{\frac{14}{5}} . 3^{\frac{3}{5}}}{5} \neq -2{,}583, \qquad 0 < s < s_{(-)} = \frac{5\sqrt{3}+8}{6}; \tag{4 bis}$$

k est arbitraire. Dans l'approximation de la solution homogène, $s = 0$ correspond au demi-axe des x négatifs, $s = 4/3$ aux caractéristiques-limites, et $s = s_{(-)}$ à la face amont des chocs.

En aval des chocs, on obtient de même

$$\left\{\begin{aligned} &\zeta = \frac{a_1^{\frac{1}{5}}(2s+1)}{2s^{\frac{2}{5}}}, \qquad f = \frac{a_2^{\frac{3}{5}}(2s^2 + 3s + 6)}{6s^{\frac{1}{5}}},\\ &f^{\star} = \frac{-a_2[6\gamma(2s^3+5s^2+5s) + 5(2s^3+5s^2-3s)]}{60(\gamma+1)^{\frac{1}{3}}}, \qquad f^{\star\star} = kk_{(+)}s^{\frac{3}{5}}; \end{aligned}\right. \tag{5}$$

$$\frac{a_2}{a_1} = \frac{g\sqrt{3}+1}{g\sqrt{3}-1}, \qquad 0 < s < s_{(+)} = \frac{5\sqrt{3}-8}{6}; \tag{5 bis}$$

$s = s_{(-)}$ correspond à la face aval des chocs, $s = 0$ au demi-axe des x positifs.

3. Plus généralement, on sait expliciter la fonction propre $\bar{f}_{-k/5}$. Elle est algébrique. Puis on obtient la fonction potentiel $f_{-k/5}$ par les formules

$$f_{-\frac{k}{5}} = \bar{f}_{-\frac{k}{5}} . z, \qquad z(s) = \int_0^s \left\{ \int_0^\sigma \frac{D_{-\frac{k}{5}}(t)\, dt}{A(t)\bar{f}_{-\frac{k}{5}}(t)\, R(t)} \right\} R(\sigma)\, d\sigma + C_k; \tag{6}$$

$$\left\{\begin{aligned} &R(\sigma) = \exp \int_0^\sigma - \frac{2A(t)\bar{f}'_{-\frac{k}{5}}(t) + B(t)\bar{f}_{-\frac{k}{5}}(t)}{A(t)\bar{f}_{-\frac{k}{5}}(t)}\, dt;\\ &A(s) = \frac{(-3s+4)s^2}{3s+1}, \qquad B(s) = \frac{2(5-2k)(1-2s)s}{5(3s+1)}. \end{aligned}\right. \tag{6 bis}$$

A chaque étape du développement, s'introduit ainsi une nouvelle constante, C_k, qui interviendra désormais dans les étapes suivantes. C_1 n'est autre que k. Tout comme $\overline{\Phi}_{-k/5} = y^{-k/5}\overline{f}_{-k/5}$, $\Phi_{-k/5}$ est régulier en $\check{\zeta} = 1$, et *alternativement symétrique* (si $k = 2k'$) *et antisymétrique* (si $k = 2k' + 1$) par rapport à $\check{\zeta} = -\infty$.

Le développement se poursuit donc, au moins théoriquement, sans difficulté. Il *semble* d'ailleurs que la fonction $f_{-k/5}(s)$ puisse s'expliciter sous la forme *algébrique* simple :

$$(7)\quad \left\{\begin{array}{l} f_{-\frac{k}{5}} = \dfrac{s^{m}.f Q_k(s)}{(3s+1)^n} + C_k f_{-\frac{k}{5}}(s)\,; \\ n = n(k)\,; \qquad m = \dfrac{k}{10} \ \text{si}\ k = 2k' \qquad \text{et} \qquad m = \dfrac{k}{10} + \dfrac{1}{2} \ \text{si}\ k = 2k' + 1\,; \end{array}\right.$$

$Q_k(s)$ est un polynome dont les coefficients dépendent des constantes précédentes, et de γ. Ainsi, le quatrième terme du développement (1) s'écrit

$$(8)\quad f_{-\frac{2}{6}}(s) = \frac{a_1^{\frac{7}{5}}.s^{\frac{1}{5}}}{10\,080\,(\gamma+1)^{\frac{2}{3}}(3s+1)}$$
$$\times[180\gamma^2(24s^5 - 76s^4 + 98s^3 - 63s^2 + 28s)$$
$$+ 28\gamma(264s^5 - 836s^4 + 817s^3 - 390s^2 - 180s)$$
$$+ 5(624s^5 - 1976s^4 + 1400s^3 + 651s^2)] + C_2 s^{\frac{1}{5}}(s-1).$$

Une *translation arbitraire* des axes devant laisser invariante la forme du développement (1), on obtient des relations entre les différents termes. Ainsi, à un facteur près, $df/d\zeta = \overline{f}_{-2/5} = s^{1/5}(s-1)$.

4. Les lignes soniques, les caractéristiques-limites et les lignes des cols constituent des lignes remarquables dont les équations peuvent s'écrire sous la forme commune :

$$(9)\qquad \zeta = \zeta_0 + \sum_{k=0}^{\infty} a_k y^{-\frac{2}{5}-\frac{k}{5}} \qquad (\zeta_0 = \text{Cte}\,;\ a_k = \text{Cte}).$$

Ainsi :

$\check{\zeta} = \zeta_S[1 + ey^{-2/5} + kfy^{-3/5} + \ldots]$ pour les lignes soniques;

$\check{\zeta} = 1 + gy^{-2/5} + khy^{-3/5} + \ldots$ pour les caractéristiques-limites;

$\check{\zeta} = \check{\zeta}_{L.C.}[1 + my^{-2/5} + kny^{-3/5} + \ldots]$ pour les lignes des cols,

avec :

$$\zeta_S = 2^{\frac{4}{5}}.3^{\frac{3}{5}}.5^{-1}, \qquad e = -2^{\frac{13}{5}}.3^{\frac{1}{5}}.5^{-3}.(35-6\gamma).(\gamma+1)^{-\frac{1}{3}}, \qquad f = 2^{-\frac{8}{5}}.3^{-\frac{1}{5}}.5\,;$$
$$g = -2^4.3^{-1}.5^{-4}.(115-54\gamma).(\gamma+1)^{-\frac{1}{3}}, \qquad h = 5.6^{-1}\,;$$
$$\zeta_{L.C.} = 2^{\frac{11}{5}}.3^{\frac{1}{5}}.5^{-1}, \qquad m = 2^{\frac{12}{5}}.3^{\frac{7}{5}}.5^{-4}.(14\gamma-15).(\gamma+1)^{-\frac{1}{3}}, \qquad n = 2^{-\frac{17}{5}}.3^{-\frac{7}{5}}.5.7,$$

et, pour $\gamma = 1,4$:

$$\zeta_S \approx 0{,}6458, \qquad e \approx -1{,}160, \qquad f \approx 1{,}342, \qquad g \approx -0{,}2691, \qquad a \# 0{,}8333\,;$$
$$\zeta_{L.C.} \approx 1{,}129, \qquad m \approx 0{,}1226, \qquad n \approx 0{,}7845.$$

En aval des chocs, seuls subsistent les potentiels Φ, Φ_0 et $\Phi_{-1/5}$. De même, pour l'équation des chocs, seuls trois termes sont assurés :

$$\zeta = \zeta_C\left[1 + \mu y^{-\frac{2}{5}} + k\mu y^{-\frac{3}{5}} + \ldots\right].$$

Les relations de choc fournissent :

$$\mu = \frac{2619\gamma + [3750\sqrt{3} - 3355]}{2^{\frac{3}{5}}.3.5^3.11^{\frac{2}{5}}(\gamma+1)^{\frac{1}{3}}}\cdot\left(\frac{9\sqrt{3}+1}{9\sqrt{3}-1}\right)^{\frac{1}{5}}, \qquad \varkappa = \frac{5.11^{\frac{2}{5}}.(9\sqrt{3}+10)}{2^{\frac{12}{5}}.3.13}\left(\frac{9\sqrt{3}-1}{9\sqrt{3}+1}\right)^{\frac{1}{5}}$$

et

$$k_{(+)} = \frac{2^{\frac{14}{5}}.3^{\frac{3}{5}}.(343+180\sqrt{3})}{5.11.13}\cdot\left(\frac{9\sqrt{3}+1}{9\sqrt{3}-1}\right)^{\frac{1}{5}},$$

soit, pour $\gamma = 1,4$,

$$\mu \approx 3{,}768, \qquad \varkappa \approx 1{,}694 \qquad \text{et} \qquad k_{(+)} \approx 12{,}14.$$

(*) Séance du 1er février 1965.

(1) D. EUVRARD, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2171.

(2) P. GERMAIN, *Progress in Aeronautical Sciences*, V, Pergamon Press, 1964, p. 143.

(3) L. D. LANDAU et E. M. LIFSHITZ, *Fluid mechanics*, Pergamon Press, p. 448.

(*Institut Henri Poincaré,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

MAGNÉTOHYDRODYNAMIQUE. — *Étude du transfert de chaleur et des pertes de charge dans un écoulement magnétohydrodynamique.* Note (*) de MM. **Christian Rioux** et **Gilbert Sultan**, transmise par M. Louis Néel.

Le dispositif étudié permet la mesure du transfert de la chaleur par l'intermédiaire d'un bloc métallique conducteur électrique entre deux veines de métal liquide en écoulement turbulent à contre-courant.

Cet ensemble est plongé dans un champ magnétique d'orientation variable.

Introduction. — La construction de machines électrotechniques du type unipolaire à grande puissance pose de difficiles problèmes d'évacuation de la chaleur dans les pièces massives en cuivre parcourues par des courants intenses.

La présence d'un champ magnétique important modifie, d'autre part, les lois usuelles de transfert de chaleur et les pertes de charge.

Afin de proposer une solution à ces problèmes, nous avons construit un échangeur entre deux circuits de mercure reliés thermiquement par un bloc de cuivre. Le fluide circule dans cet échangeur à grande vitesse en présence d'un champ magnétique.

Dispositif expérimental et conditions de travail. — L'appareillage est constitué par :

— *Un dispositif d'injection* ayant pour but de pulser une importante quantité de mercure (0 à 10 l) à haute pression pendant un temps suffisamment court pour éviter une puissance installée importante, mais suffisamment long pour que l'état de l'écoulement considéré soit permanent.

— *Un échangeur* constitué par un bloc de cuivre cylindrique percé de 36 trous de 2,5 mm de diamètre (*fig.* 1). Ces tubes forment un faisceau aligné et leurs axes sont distants les uns des autres de 4,5 mm. Le mercure y circule à contre-courant à des vitesses pouvant atteindre 50 m/s.

Le bloc de cuivre n'est pas illimité et le transfert de la chaleur se fait différemment sur les trous centraux et périphériques. Pour se placer dans des conditions ne faisant pas intervenir les effets de bord, on étudie plus particulièrement les écoulements dans les quatre trous centraux (*fig.* 2).

— *Deux bobines* permettent d'appliquer à l'ensemble de l'échangeur un champ magnétique statique et uniforme de 0 à 10 000 gauss. L'orientation du champ magnétique peut varier d'une manière continue de 0 à 90°;

— *un dispositif de chauffage du fluide*;

— *des appareils de mesure comprenant :*

des débimètres électromagnétiques à temps de réponse court;

des capteurs de pression disposés à l'entrée et à la sortie. Le champ magnétique extérieur étant uniforme, nous pouvons à la suite des mesures de Murgatroyd en déduire le gradient de pression;

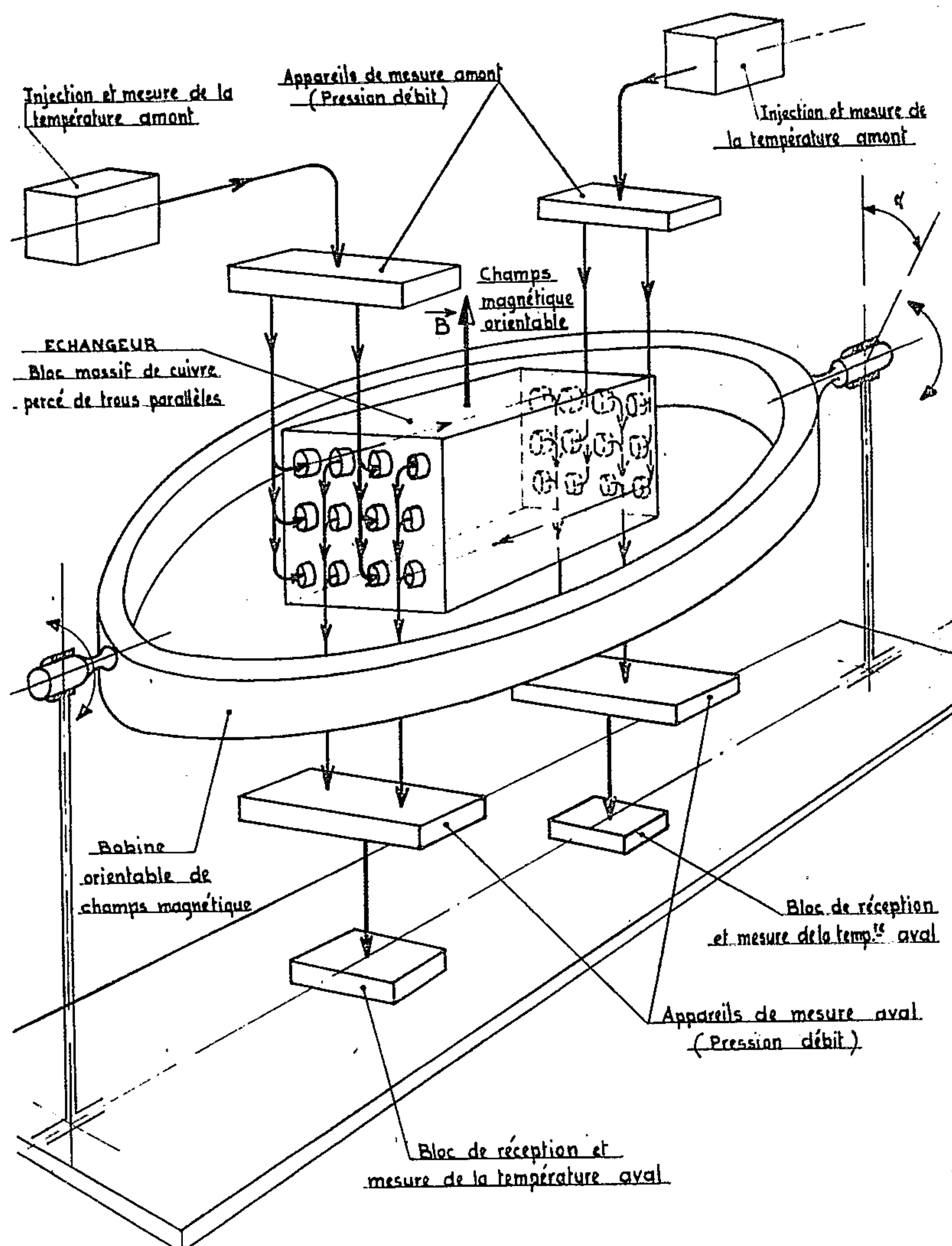


Fig. 1.

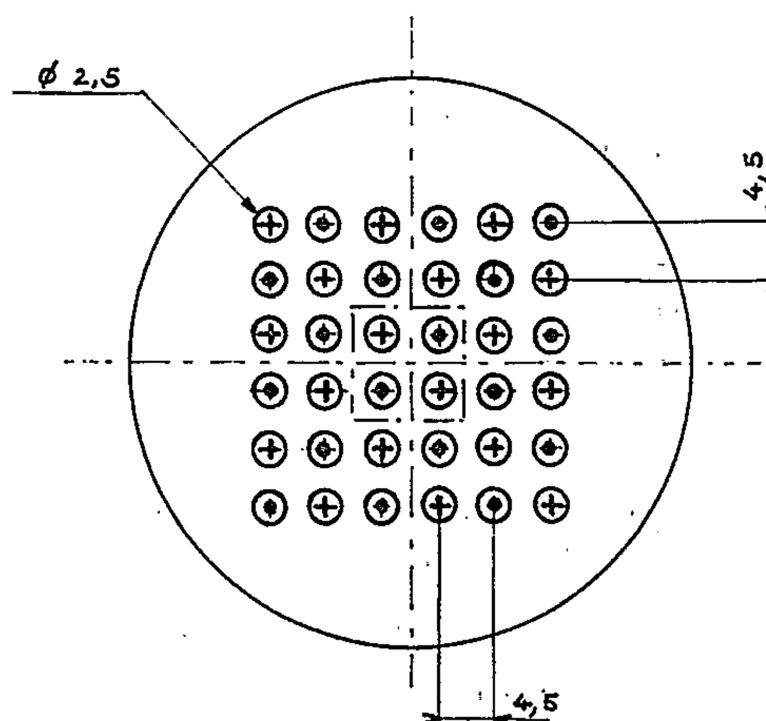


Fig. 2.

⊕ circulation d'avant en arrière;
⊙ circulation d'arrière en avant.

des thermomètres de précision donnant les températures à l'amont et à l'aval. Les vitesses des deux fluides de même nature étant maintenues constantes et égales on en déduit le gradient de température. L'appareillage est évidemment bien calorifugé.

Enfin on peut mesurer l'intensité du champ magnétique et l'inclinaison de ce dernier par rapport à l'écoulement.

FONCTIONNEMENT ET MESURES. — Les deux fluides sont portés tout d'abord à des températures différentes. Puis on injecte brutalement et simultanément ces fluides dans les deux ensembles de tubes à contre-courant. L'écoulement dure une seconde, temps pendant lequel le mercure chaud va transmettre de la chaleur au mercure froid à travers le cuivre. La mesure de la chaleur échangée permet de déduire le coefficient de convection α et le nombre de Biot-Nusselt B.

On mesurera aussi les pertes de charge.

Bien que le système ne fonctionne que par impulsions le régime étudié est quasi permanent. En effet les phénomènes transitoires sont de l'ordre de 1/100 de seconde et la longueur du parcours nécessaire à l'établissement des régimes thermiques et dynamiques dans les tubes est d'environ 1 cm.

REMARQUES. — *a.* Pour tenir compte des effets de bout, les expériences sont faites avec une série de trois échangeurs de longueurs utiles 5, 10 et 15 cm.

b. Les petits courants induits produisent un échauffement Joule négligeable.

ORDRE DE GRANDEUR DES MESURES PHYSIQUES. — Pression : 0 à 100 kg/cm^2; vitesse d'écoulement : 0 à 50 m/s; champ magnétique : 0 à 10 000 gauss; nombre de Reynolds $R = VD/\nu$: 0 à 10^6; nombre de Hartmann $M = BD\sqrt{\sigma/\mu}$: 0 à 100 (V, vitesse; D, diamètre; B, champ magnétique; σ, conductivité; ν, viscosité cinématique; μ, viscosité absolue).

Les résultats de ces mesures seront publiés prochainement.

(*) Séance du 1er février 1965.

(*Laboratoire de Physique des Plasmas,*
Faculté des Sciences, B. P. n° 2, *Orsay, Seine-et-Oise.*)

AUTOMATIQUE. — *Sur une généralisation du calcul des variations.*
Note (*) de M. **Igor Gumowski**, transmise par M. Léopold Escande.

On montre que la notion de voisinage utilisée dans le calcul des variations classique ne coïncide pas avec celle utilisée dans la plupart des problèmes physiques. Dans l'intérêt d'une mise en équation physiquement plus réaliste, on propose de généraliser certains aspects du calcul des variations.

Considérons deux fonctions réelles d'une variable réelle, $y_1(x)$ et $y_2(x)$, définies dans un intervalle G : $x_0 < x < x_1$. Il est bien connu que dans le calcul des variations classique [(1), (2), (3)], y_1 et y_2 sont dites « voisines d'ordre zéro en h » lorsque l'inégalité

$$(1) \qquad |y_1(x) - y_2(x)| < h$$

est vérifiée en tout point de G, h étant une constante positive.

Si y_1 et y_2 sont différentiables k fois et en tout point de G on a en plus

$$(2) \qquad |y_1^{(i)}(x) - y_2^{(i)}(x)| < h \qquad (i = 1, 2, \ldots, k),$$

alors y_1 et y_2 sont dites « voisines d'ordre k en h ».

Considérons maintenant un processus physique dont une certaine description mathématique fait intervenir les fonctions $y_1(x)$ et $y_2(x)$. Il est alors évident que dans des nombreux cas, la notion physique de voisinage ne coïncide pas nécessairement avec celle définie par l'inégalité (1). Par exemple, en Électrotechnique la fonction discontinue $y_1(x) = u(x) = 1$ pour $x > 0$ et 0 pour $x < 0$ (l'échelon unité), est considérée voisine de la fonction continue

$$y_2(x) = \sqrt{\frac{a}{\pi}} \int_{-\infty}^{x} e^{-at^2} dt \qquad (a \gg 1;\ -\infty < x < +\infty),$$

bien que cette définition du voisinage soit incompatible avec (1). En effet, des notions très différentes du voisinage sont utilisées en Physique. Parmi les plus courantes, citons celles définies par les inégalités suivantes :

$$(3) \qquad \int_{x_0}^{x_1} |y_1(x) - y_2(x)|\, dx < h,$$

$$(4) \qquad +\left[\int_{x_0}^{x_1} [y_1(x) - y_2(x)]^2 dx\right]^{\frac{1}{2}} < h,$$

$$(5) \qquad \lim_{\lambda \to \infty} \left| \int_{x_0}^{x_1} |y_1(x) - y_2(x)|^{\alpha_\lambda(x)} g_\lambda(x)\, dx \right| < h,$$

où $\alpha_\lambda(x)$ et $g_\lambda(x)$ sont respectivement les éléments de deux suites convergentes. Il est évident que les exemples (3), (4) et (5) ne sont que des cas particuliers d'une fonction norme définie dans l'espace des fonctions $y(x)$.

Par analogie avec (1) et (2) on peut dire que (3) définit le « voisinage d'ordre —1 en h ».

Puisque les inégalités (3), (4), (5) et (1) ne sont pas équivalentes, deux attitudes distinctes sont possibles lorsqu'on veut étudier l'optimalisation d'un processus physique au moyen du calcul des variations classique :

A. Le problème physique est mis en équation de telle façon que le voisinage des fonctions soit compatible avec (1).

B. Le problème physique est mis en équation d'une façon normale, et les résultats du calcul des variations sont modifiés pour tenir compte du voisinage effectivement utilisé.

L'attitude A possède l'avantage de rester dans les cadres d'une théorie mathématique bien établie, mais généralement, pour se conformer à la définition (1), cette attitude comporte la nécessité de sacrifier certains détails physiquement significatifs. En plus, les expressions mathématiques ainsi obtenues sont lourdes et difficiles à manier. Les méthodes usuelles d'optimalisation, basées sur le calcul des variations classique, la programmation dynamique où le principe du maximum de Pontryagin, utilisent essentiellement l'attitude A.

L'attitude B permet une mise en équation physiquement réaliste, mais actuellement elle se heurte à certaines complications de nature mathématique. Ces complications nous paraissent cependant surmontables avec un effort raisonnable.

En effet, il existe des éléments d'une théorie variationnelle abstraite basée sur une notion de voisinage généralisée, définie par une fonction norme [*voir* par exemple ([4]), ([5]), ([6])]. En principe, il suffit donc d'extraire de cette théorie abstraite certains résultats particuliers valables pour une fonction norme particulière, par exemple pour le voisinage d'ordre —1 en h, et ensuite compléter ces résultats, si cela s'avère nécessaire. Contentons-nous dans cette optique, d'étudier un problème très particulier.

Soit C_0 l'espace des fonctions $y(x)$ bornées et continues par morceaux dans G, et C_{10} l'espace des fonctions $y(x)$ dont les dérivées premières existent et appartiennent à C_0.

Il est bien connu [*voir* par exemple ([1]), ([2]), ([3])] que certaines fonctionnelles de la forme

$$(6)\qquad I(y)=\int_{x_0}^{x_1} F(x, y, y')\,dx, \qquad y(x_0)=y_0, \qquad y(x_1)=y_1$$

n'admettent pas de minimum lorsque l'espace des fonctions admissibles est C_{10} mais pour $y(x)\in C_0$ elles admettent une limite inférieure. Cette limite inférieure ainsi que la fonction limite $\overline{y}(x)$ peuvent se déterminer généralement au moyen d'une suite minimale $\{y_n(x)\}$, avec $y_n(x)\in C_{10}$. On aura de cette façon

$$(7)\qquad \overline{y}(x)=\lim_{n\to\infty} y_n(x) \qquad \text{et} \qquad I(\overline{y})=\lim_{n\to\infty} I(y_n).$$

Si le voisinage physiquement admissible est d'ordre — 1 en h et la fonctionnelle $I(y)$ est continue pour $y = \bar{y}$, $I(\bar{y})$ correspond physiquement au résultat de l'opération $I(y)$. Par conséquent, le problème de minimisation, résultant d'un problème physique et de l'attitude B, est résolu par les expressions (7), incompatibles avec (1).

Il serait utile de pouvoir déduire (7) à partir d'une équation d'Euler généralisée. Or, en vertu du lemme de du Bois-Reymond, l'équation d'Euler n'existe au sens ordinaire que si $y \in C_{10}$ et $\delta I = 0$. Par conséquent, si l'équation d'Euler conserve sa forme pour $y \in C_0$, les dérivées doivent être interprétées comme dérivées généralisées. Supposons que ces dérivées soient prises au sens des distributions [7], et rappelons que dans ce cas le nombre des constantes d'intégration dans la solution générale d'une équation différentielle peut dépasser l'ordre de l'équation différentielle. Les solutions particulières supplémentaires ainsi introduites contiennent souvent la solution du type (7).

Illustrons ceci sur un exemple. Soit à minimiser

$$I(y) = \int_{-1}^{+1} x^2 y'^2(x)\, dx, \qquad y(1) = 1, \qquad y(-1) = -1, \tag{8}$$

$y(x)$ pouvant appartenir à C_{10} ou au moins à C_0. Supposons que (8) provienne d'un problème physique mis en équation avec l'attitude B, et que l'intégrale dans (8) soit une intégrale au sens de Riemann. L'équation « formelle » d'Euler $(d/dx)(x^2 y') = 0$ admet une solution générale avec quatre constantes d'intégration.

$$y(x) = M_0 + M_1 x^{-1} + M_2 u(x) + M_3 \delta(x), \tag{9}$$

où $u(x)$ est l'échelon unité et $\delta(x)$ l'impulsion de Dirac. Malgré la présence de quatre constantes d'intégration, il est impossible de satisfaire aux conditions $y(1) = 1$, $y(-1) = -1$ lorsque $y(x)$ doit appartenir à C_{10}. Si l'on considère $y(x) \in C_0$ il faut d'abord choisir $M_3 = 0$ car $y(x)$ doit être une fonction usuelle, et ensuite $M_1 = 0$, car $y(x)$ doit être bornée dans G : $-1 < x < +1$. Les deux autres constantes deviennent $M_0 = -1$, $M_2 = 2$, et la solution cherchée est

$$y(x) = -1 + 2u(x), \qquad I(y) = 0. \tag{10}$$

Pour déduire (10) à partir d'une suite minimale dont les éléments appartiennent à C_{10}, il suffit de considérer

$$y_n(x) = \begin{cases} -1 & \left(-1 \leq x \leq -\frac{1}{n}\right), \\ nx & \left(-\frac{1}{n} < x < \frac{1}{n}\right), \\ +1 & \left(\frac{1}{n} \leq x \leq +1\right). \end{cases} \tag{11}$$

Substituant (11) dans (8) on obtient

$$I(y_n) = n^2 \int_{-\frac{1}{n}}^{+\frac{1}{n}} x^2 \, dx = \frac{2}{3n}. \tag{12}$$

Lorsque $n \to \infty$ les expressions (11) et (12) tendent bien vers (10).

(*) Séance du 8 février 1965.
(1) J. HADAMARD, *Leçons sur le calcul des variations*, Paris, 1910.
(2) O. BOLZA, *Vorlesungen über Variationsrechnung*, Berlin-Leipzig, 1910.
(3) G. A. BLISS, *Calculus of variations*, Chicago, 1924.
(4) M. FRÉCHET, *Ann. scient. Éc. Norm. Sup.*, 42, 1925, p. 293-323.
(5) M. KERNER, *Annali di Math.*, n° 10, 1932, p. 145-164.
(6) M. M. VAINBERG, *Méthodes variationnelles dans l'étude des opérateurs non linéaires*, Goztekhizdat, Moscou, 1956.
(7) L. SCHWARTZ, *Théorie des distributions*, I et II, Hermann, Paris, 1950-1951.

(*Laboratoire de Génie électrique*,
2, *rue Camichel, Toulouse*
et *Université Laval, Québec, Canada*.)

MÉCANIQUE CÉLESTE. — *Sur l'élimination des termes à courte période par la méthode de von Zeipel dans une théorie planétaire du premier ordre.* Note (*) de M. **Jean Meffroy**, présentée par M. André Lichnerowicz.

On a éliminé, dans une Note précédente (1), les termes à courte période d'une théorie planétaire du premier ordre qui proviennent de la partie indirecte F_{1i} de la fonction perturbatrice. On élimine, dans les mêmes hypothèses, les termes à courte période qui proviennent de sa partie principale F_{1p}.

1. Les hypothèses et les notations sont celles de notre Note précédente (1). La partie principale $F_{1p} = \sigma k^2 \beta_1 \beta_2 r_2^{-1} (1 - 2 r_1 r_2^{-1} \cos\theta + r_1^2 r_2^{-2})^{-1/2}$ de F_1 est calculée à l'aide des opérateurs de Newcomb et des coefficients de Laplace. On a

$$F_{1p} = \sum_{\substack{m,m'=0 \\ 0 \leq m+m' \leq 3}}^{3} \; \sum_{\substack{p,p'=-3 \\ -3 \leq p+p' \leq 3}}^{3} \; \sum_{\substack{q,q'=-2 \\ q+q'=0,\pm 2}}^{2} e_1^m e_2^{m'} \exp\sqrt{-1}\,(p l_1 + p' l_2 + q\lambda_1 + q'\lambda_2)\, \Pi_{p,p'}^{m,m'} A_{q,q'},$$

avec

$$A_{0,0} = \frac{1}{2a_2} b_{\frac{1}{2}}^{(0)} - \frac{\alpha}{2a_2} \tau^2 b_{\frac{3}{2}}^{(1)}, \qquad A_{1,-1} = A_{-1,1} = \frac{1}{2a_2} b_{\frac{1}{2}}^{(1)} - \frac{\alpha}{2a_2} \tau^2 b_{\frac{3}{2}}^{(0)},$$

$$A_{1,1} = A_{-1,-1} = \frac{\alpha}{4a_2} \tau^2 b_{\frac{3}{2}}^{(0)},$$

$$A_{2,-2} = A_{-2,2} = \frac{-\alpha}{4a_2} \tau^2 b_{\frac{3}{2}}^{(1)}, \qquad A_{2,0} = A_{-2,0} = A_{0,2} = A_{0,-2} = \frac{\alpha}{4a_2} \tau^2 b_{\frac{3}{2}}^{(1)}.$$

Les coefficients de Laplace $b_{(2j+1)/2}^{(k)}$ $(j,\ k = 0,\ 1)$ sont introduits par l'égalité

$$(1 - 2\alpha\cos(\lambda_1 - \lambda_2) + \alpha^2)^{-\frac{2j+1}{2}} = 2^{-1} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} b_{\frac{2j+1}{2}}^{(k)} \cos k(\lambda_1 - \lambda_2) \qquad (j = 0,\ 1).$$

On ne prend pour k que les valeurs -1, 0, 1. L'égalité $b_{(2j+1)/2}^{(-k)} = b_{(2j+1)/2}^{(k)}$ réduit alors k aux valeurs 0, 1.

Les seuls termes à considérer sont donc ceux de classe 0 et ceux de classe 1. Les termes de classe 0 sont introduits par $A_{0,0}$, $A_{1,-1}$, $A_{-1,1}$, $A_{2,-2}$, $A_{-2,2}$; ceux de classe 1 sont introduits par $A_{1,1}$, $A_{-1,-1}$, $A_{2,0}$, $A_{-2,0}$, $A_{0,2}$, $A_{0,-2}$.

2. F_{1p}^{*} étant l'ensemble des termes à courte période de F_{1p}, l'ensemble S_{1p} des termes à courte période de S_1 qui proviennent de F_{1p} est donné par l'équation aux dérivées partielles

$$\frac{\partial F_0}{\partial L_1'} \frac{\partial S_{1p}}{\partial l_1} + \frac{\partial F_0}{\partial L_2'} \frac{\partial S_{1p}}{\partial l_2} = - F_{1p}^{*}.$$

Afin de faire apparaître un terme à longue période dans F'_{1p}, il est nécessaire de considérer les puissances de α supérieures ou égales à 3. Nous nous bornerons au calcul des termes de degrés 0, 1, 2, 3 par rapport à α.

Les S_{1p} sont alors des sommes d'expressions de la forme

$$\sigma\beta_1\beta_2 k m_0^{-\frac{1}{2}} a_1'^{\frac{1}{2}} \alpha^{j+1} P\left(p+q\alpha^{\frac{3}{2}}\right)^{-1} \sin(pl_1+ql_2+yg_1+zg_2), \qquad \text{avec } j=0, 1, 2, 3$$

pour les S_{1p} des termes de classe 0 et $j=1, 2, 3$ pour les S_{1p} des termes de classe 1, p, q, y, z étant des entiers relatifs et P un polynome de degré inférieur ou égal à 3 par rapport à e_1', e_2', τ'. Dans P, τ' n'apparaît que par son carré τ'^2.

On appelle $S_{1p}^{(j,j')}$ l'ensemble des termes de S_{1p} de classe j et qui contiennent α à la puissance j'. On a, en vertu de nos hypothèses,

$$S_{1p}=S_{1p}^{(0,0)}+S_{1p}^{(0,1)}+S_{1p}^{(0,2)}+S_{1p}^{(0,3)}+S_{1p}^{(1,1)}+S_{1p}^{(1,2)}+S_{1p}^{(1,3)}.$$

Les sommes $S_{1p}^{(0,0)}$, $S_{1p}^{(0,1)}$, $S_{1p}^{(0,2)}$, $S_{1p}^{(0,3)}$, $S_{1p}^{(1,1)}$, $S_{1p}^{(1,2)}$, $S_{1p}^{(1,3)}$ comprennent respectivement 3, 23, 34, 23, 5, 10, 15 termes. Le couple d'entiers (y, z) a les valeurs suivantes : (0, 0) dans $S_{1p}^{(0,0)}$; (1, —1) et (—1, 1) dans $S_{1p}^{(0,1)}$ et dans $S_{1p}^{(0,3)}$; (0, 0), (2, —2), (—2, 2) dans $S_{1p}^{(0,2)}$; (1, 1), (—1, —1) dans $S_{1p}^{(1,1)}$; (0, 0), (2, 0), (—2, 0), (0, 2), (0, —2) dans $S_{1p}^{(1,2)}$; (1, 1), (—1, —1), (3, —1), (—1, 3), (—3, 1), (1, —3) dans $S_{1p}^{(1,3)}$. Les trois P de $S_{1p}^{(0,0)}$ sont tous en e_2'; cinq des 23 P de $S_{1p}^{(0,1)}$ et $S_{1p}^{(0,3)}$ et sept des 34 P de $S_{1p}^{(0,2)}$ contiennent τ'^2; les P de $S_{1p}^{(1,1)}$, $S_{1p}^{(1,2)}$, $S_{1p}^{(1,3)}$ sont tous en τ'^2, $e_1'\tau'^2$, $e_2'\tau'^2$.

3. Suivant les notations de notre Note précédente, posons $\partial S_{1p}/\partial\lambda=(\lambda)_p$, où λ est une des neuf variables de Delaunay L_s', G_s', H_1', l_s, g_s $(s=1, 2)$. Le couple (j, j') ayant une des six valeurs (0, 1), (0, 2), (0, 3), (1, 1), (1, 2), (1, 3), les 18 expressions $(L_1')_p^{(j,j')}$, $(G_1')_p^{(j,j')}$, $(H_1')_p^{(j,j')}$ contiennent $\sigma\beta_2 m_0^{-1}\alpha^{j'+1}$ en facteur, les 12 expressions $(L_2')_p^{(j,j')}$, $(G_2')_p^{(j,j')}$ contiennent $\sigma\beta_1 m_0^{-1}\alpha^{j'+3/2}$ en facteur. $(L_1')_p^{(0,0)}$, $(G_1')_p^{(0,0)}$, $(H_1')_p^{(0,0)}$ sont nuls; $(L_2')_p^{(0,0)}$, $(G_2')_p^{(0,0)}$ contiennent $\sigma\beta_1 m_0^{-1}$ en facteur.

Classe 0 : $(l_1)_p^{(0,0)}$, $(g_1)_p^{(0,0)}$, $(g_2)_p^{(0,0)}$ sont nuls; $(l_2)_p^{(0,0)}$, $(L_2')_p^{(0,0)}$, $(G_2')_p^{(0,0)}$ comprennent respectivement 3, 3, 3 termes. $(l_1)_p^{(0,j')}$, $(g_1)_p^{(0,j')}$, $(l_2)_p^{(0,j')}$, $(g_2)_p^{(0,j')}$, $(L_1')_p^{(0,j')}$, $(G_1')_p^{(0,j')}$, $(H_1')_p^{(0,j')}$, $(L_2')_p^{(0,j')}$, $(G_2')_p^{(0,j')}$ $(j'=1, 3)$ comprennent respectivement 19, 23, 19, 23, 23, 19, 5, 23, 19 termes. $(l_1)_p^{(0,2)}$, $(g_1)_p^{(0,2)}$, $(l_2)_p^{(0,2)}$, $(g_2)_p^{(0,2)}$, $(L_1')_p^{(0,2)}$, $(G_1')_p^{(0,2)}$, $(H_1')_p^{(0,2)}$, $(L_2')_p^{(0,2)}$, $(G_2')_p^{(0,2)}$ comprennent respectivement 29, 23, 28, 23, 34, 28, 7, 34, 28 termes. Des petits diviseurs en e_i' à la puissance 1 provenant des P de $S_{1p}^{(0,1)}$, $S_{1p}^{(0,2)}$, $S_{1p}^{(0,3)}$ qui renferment e_i' à la puissance 1 figurent dans $(L_s')_p^{(0,j')}$ $(j'=1, 2, 3; s=1, 2)$ et ils figurent égaux et de signe contraire dans $(G_s')_p^{(0,j')}$. Ils ne figurent donc pas dans la somme $l_s+g_s (s=1, 2)$. Il y a 16 P de cette sorte dans $S_{1p}^{(0,1)}$, $S_{1p}^{(0,3)}$ et il y en a 21 dans $S_{1p}^{(0,2)}$. Huit des 16 P ci-dessus de $S_{1p}^{(0,1)}$ et $S_{1p}^{(0,3)}$ introduisent les petits diviseurs en e_1', les huit autres introduisent les petits diviseurs en e_2'. Douze des 21 P ci-dessus de $S_{1p}^{(0,2)}$ introduisent les petits diviseurs en e_1'. Trois de ces 12 P introduisent aussi le petit diviseur en e_2'. Les autres petits diviseurs en e_2' sont introduits par les $21-12=9$ autres P. Un petit diviseur en e_2' à la puissance 1 provenant du P de $S_{1p}^{(0,0)}$ qui renferme e_2' à la puissance 1 figure dans $(L_2')_p^{(0,0)}$ et il figure égal et de signe contraire dans $(G_2')_p^{(0,0)}$. Il ne figure donc pas dans l_2+g_2.

Classe 1 : $(l_1)_p^{(1,1)}$, $(g_1)_p^{(1,1)}$, $(l_2)_p^{(1,1)}$, $(g_2)_p^{(1,1)}$, $(L'_1)_p^{(1,1)}$, $(G'_1)_p^{(1,1)}$, $(H'_1)_p^{(1,1)}$, $(L'_2)_p^{(1,1)}$, $(G'_2)_p^{(1,1)}$ comprennent respectivement 4, 5, 4, 5, 5, 5, 5, 5, 2 termes. $(l_1)_p^{(1,2)}$, $(g_1)_p^{(1,2)}$, $(l_2)_p^{(1,2)}$, $(g_2)_p^{(1,2)}$, $(L'_1)_p^{(1,2)}$, $(G'_1)_p^{(1,2)}$, $(H'_1)_p^{(1,2)}$, $(L'_2)_p^{(1,2)}$, $(G'_2)_p^{(1,2)}$ comprennent respectivement 7, 5, 7, 5, 10, 10, 10, 10, 4 termes. $(l_1)_p^{(1,3)}$, $(g_1)_p^{(1,3)}$, $(l_2)_p^{(1,3)}$, $(g_2)_p^{(1,3)}$, $(L'_1)_p^{(1,3)}$, $(G'_1)_p^{(1,3)}$, $(H'_1)_p^{(1,3)}$, $(L'_2)_p^{(1,3)}$, $(G'_2)_p^{(1,3)}$ comprennent respectivement 13, 15, 13, 15, 15, 15, 15, 15, 6 termes. Des petits diviseurs en e'_i à la puissance 1 provenant des P en $e'_i\tau'^2$ de $S_{1p}^{(1,1)}$, $S_{1p}^{(1,2)}$, $S_{1p}^{(1,3)}$ figurent dans $(L'_s)_p^{(1,j')}$ ($j'=1, 2, 3$; $s=1, 2$) et ils figurent égaux et de signe contraire dans $(G'_s)_p^{(1,j')}$. Ils ne figurent donc pas dans l_s+g_s ($s=1, 2$). Il y a quatre P de cette sorte dans $S_{1p}^{(1,1)}$, huit dans $S_{1p}^{(1,2)}$, douze dans $S_{1p}^{(1,3)}$. Deux des quatre P ci-dessus de $S_{1p}^{(1,1)}$, quatre des huit P ci-dessus de $S_{1p}^{(1,2)}$ et six des douze P ci-dessus de $S_{1p}^{(1,3)}$ introduisent le petit diviseur en e'_1. Le petit diviseur en e'_2 est introduit par les deux autres P de $S_{1p}^{(1,1)}$, les quatre autres P de $S_{1p}^{(1,2)}$ les six autres P de $S_{1p}^{(1,3)}$.

4. On a

$$(1)\quad \left\{\begin{aligned} \frac{dL'_s}{dt} &= \frac{\partial F'_{1p}}{\partial l'_s}=0, & \frac{dG'_s}{dt} &= \frac{\partial F'_{1p}}{\partial g'_s}, & \frac{dH'_s}{dt} &= \frac{\partial F'_{1p}}{\partial h'_s} \\ \frac{dl'_s}{dt} &= -\frac{\partial F'_{1p}}{\partial L'_s}, & \frac{dg'_s}{dt} &= -\frac{\partial F'_{1p}}{\partial G'_s}, & \frac{dh'_s}{dt} &= -\frac{\partial F'_{1p}}{\partial H'_s} \end{aligned}\right\} \quad (s=1, 2).$$

L'ensemble des termes de F_{1p} qui ne sont pas à courte période a pour expression, en vertu de nos hypothèses :

$$\frac{1}{2a_2}b_{\frac{1}{2}}^{(0)}-\frac{\alpha}{2a_2}\tau_2 b_{\frac{3}{2}}^{(1)}+\frac{1}{8a_2}(e_1^2+e_2^2)(D_1+D_1^2)\,b_{\frac{1}{2}}^{(0)}+\frac{e_1e_2}{a_2}\left(\frac{1}{2}-\frac{1}{4}D_1-\frac{1}{4}D_1^2\right)b_{\frac{1}{2}}^{(1)}\cos(-g_1+g_2),$$

avec

$$b_{\frac{1}{2}}^{(0)}=2+\frac{\alpha^2}{2},\qquad b_{\frac{3}{2}}^{(1)}=3\alpha+\frac{45}{8}\alpha^3,\qquad b_{\frac{1}{2}}^{(1)}=\alpha+\frac{3}{8}\alpha^3,$$

d'où

$$(D_1+D_1^2)\,b_{\frac{1}{2}}^{(0)}=3\alpha^2,\qquad \left(\frac{1}{2}-\frac{1}{4}D_1-\frac{1}{4}D_1^2\right)b_{\frac{1}{2}}^{(1)}=-\frac{15}{16}\alpha^3.$$

Les égalités $\overline{F}_{1p}=\overline{F}'_{1p}$, $\tilde{F}_{1p}=\tilde{F}'_{1p}$ montrent alors que le nouvel hamiltonien F'_{1p} a pour expression

$$(2)\qquad F'_{1p}=\frac{1}{a'_2}\left(1+\frac{\alpha^2}{2}\left(\frac{1}{2}-3\tau'^2+\frac{3}{4}(e_1'^2+e_2'^2)\right)-\frac{15}{16}\alpha^3 e'_1 e'_2\cos(-g'_1+g'_2)\right).$$

En vertu de (1) et (2), L'_s, H'_s, h'_s ($s=1, 2$) sont constants; G'_1, g'_1, G'_2, g'_2 sont donnés par le système à deux degrés de liberté

$$(3)\quad \left\{\begin{aligned} \frac{dG'_1}{dt} &= -\frac{15}{16}\frac{\alpha^3}{a'_2}e'_1e'_2\sin(-g'_1+g'_2), \\ \frac{dg'_1}{dt} &= \frac{3\alpha^2}{2a'_2L'_1}(1-\tau'^2)-\frac{15}{16}\frac{\alpha^3}{a'_2L'_1}\frac{e'_2}{e'_1}\left(1-\frac{1}{2}e_1'^2\right)\cos(-g'_1+g'_2), \\ \frac{dG'_2}{dt} &= \frac{15}{16}\frac{\alpha^3}{a'_2}e'_1e'_2\sin(-g'_1+g'_2), \\ \frac{dg'_2}{dt} &= \frac{3\alpha^2}{4a'_2L'_2}\left(1-\frac{1}{2}e_2'^2\right)-\frac{15}{16}\frac{\alpha^3}{a'_2L'_2}\frac{e'_1}{e'_2}\left(1-\frac{1}{2}e_2'^2\right)\cos(-g'_1+g'_2); \end{aligned}\right.$$

l'_1, l'_2, h'_1 sont donnés par les équations

$$(4)\quad \left\{\begin{aligned} \frac{dl'_1}{dt} &= \frac{\alpha^2}{a'_2 L'_1}\left(-\frac{7}{4} + 6\tau'^2 - \frac{3}{4}e_1'^2 - \frac{3}{2}e_2'^2\right) \\ &\qquad + \frac{15}{16}\frac{\alpha^3}{a'_2 L'_1}\frac{e'_2}{e'_1}(1 + 5e_1'^2)\cos(-g'_1 + g'_2), \\ \frac{dl'_2}{dt} &= \frac{1}{a'_2 L'_2}\left(2 + 3\alpha^2\left(\frac{1}{4} - 3\tau'^2 + \frac{3}{4}e_1'^2 + e_2'^2\right)\right) \\ &\qquad + \frac{15}{16}\frac{\alpha^3}{a'_2 L'_2}\frac{e'_1}{e'_2}(1 - 9e_2'^2)\cos(-g'_1 + g'_2), \\ \frac{dh'_1}{dt} &= \frac{-3\alpha^2}{4a'_2 L'_1}\left(1 + \frac{1}{2}e_1'^2\right); \end{aligned}\right.$$

(3) étant supposé résolu, (4) montre que l'_1, l'_2, h'_1 s'obtiennent à l'aide d'une quadrature. Un petit diviseur en e'_1 à la puissance 1 figure dans dl'_1/dt et dg'_1/dt; un petit diviseur en e'_2 à la puissance 1 figure de même dans dl'_2/dt et dg'_2/dt. Le premier se détruit dans la somme $dl'_1/dt + dg'_1/dt$; le second se détruit dans la somme $dl'_2/dt + dg'_2/dt$. Ils proviennent l'un et l'autre du terme en $e'_1 e'_2$ de F'_{1p}.

(*) Séance du 1er février 1965.

(1) *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1571.

(8, *rue Eugène-Lisbonne, Montpellier, Hérault.*)

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Propagation horizontale des oscillations de vitesse observées sur le disque solaire.* Note (*) de M. **Pierre Mein**, présentée par M. André Lallemand.

Par une analyse harmonique à deux dimensions, on cherche à relier les mesures du champ macroscopique des vitesses radiales au diagramme diagnostic de l'hydrodynamique. La distinction est ainsi facilitée entre ondes progressives et mouvements convectifs.

Nous caractérisons une onde se déplaçant à la surface du soleil par sa période $T = 2\pi/\omega$ et sa longueur d'onde $\Lambda = 2\pi/k$; nous cherchons à déduire des observations la densité spectrale de la puissance cinétique dans le diagramme ω, k.

En fait, une séquence de spectres prise sur un petit segment au voisinage du centre du disque fournit la vitesse verticale en fonction du temps et d'une seule coordonnée d'espace x. En prenant successivement la fonction de corrélation à deux dimensions, puis, après apodisation convenable, la transformée de Fourier de cette fonction, nous obtenons une densité spectrale $F_1(\omega, k_x)$ où k_x est la composante du vecteur d'onde horizontal sur la direction de la fente du spectrographe. Il est toutefois possible, dans le cas d'un échantillon suffisamment étendu, et dans l'hypothèse où le champ de vitesses est statistiquement isotrope sur le disque, de déduire de F_1 la densité spectrale cherchée $F_2(\omega, k)$. La relation ([1]) s'écrit

$$F_2(\omega, k) = -\frac{d}{dk}\int_{k_x=k}^{\infty} [F_1(\omega, k_x) + F_1(\omega, -k_x)]\, d\left|\sqrt{k_x^2 - k^2}\right.$$

Nous donnons des diagrammes relatifs à un échantillon de la raie 8 498 Ca II obtenu par Evans et Michard ([2]). Les fonctions F_1 et F_2 ont été normées par leur valeur maximale, et les courbes de niveau tracées pour les densités 0,2, 0,3, 0,5 et 0,8. La raie étudiée se forme environ 800 km au-dessus de la profondeur optique $\tau = 1$; nous avons indiqué en trait discontinu sur la figure 2 la courbe séparant le domaine des ondes stationnaires S de celui des ondes acoustiques A et des ondes de gravité G, dans le cas moyen envisagé par Whitaker ([3]).

Aux basses fréquences (périodes supérieures à 30 mn), l'énergie est concentrée principalement vers la longueur d'onde $\Lambda = 20\,000$ km. Les perturbations correspondantes sont à rapprocher des mouvements de la « supergranulation », mise en évidence vers le bord du disque par Simon et Leighton ([4]), et liée au réseau chromosphérique visible sur les spectrohéliogrammes du Ca II.

Pour le reste de l'énergie, tout au moins dans le domaine étudié des longueurs d'onde supérieures à 3 500 km, la dissymétrie entre les valeurs $F_1(\omega, k_x)$ et $F_1(\omega, -k_x)$ indique la présence d'ondes progres-

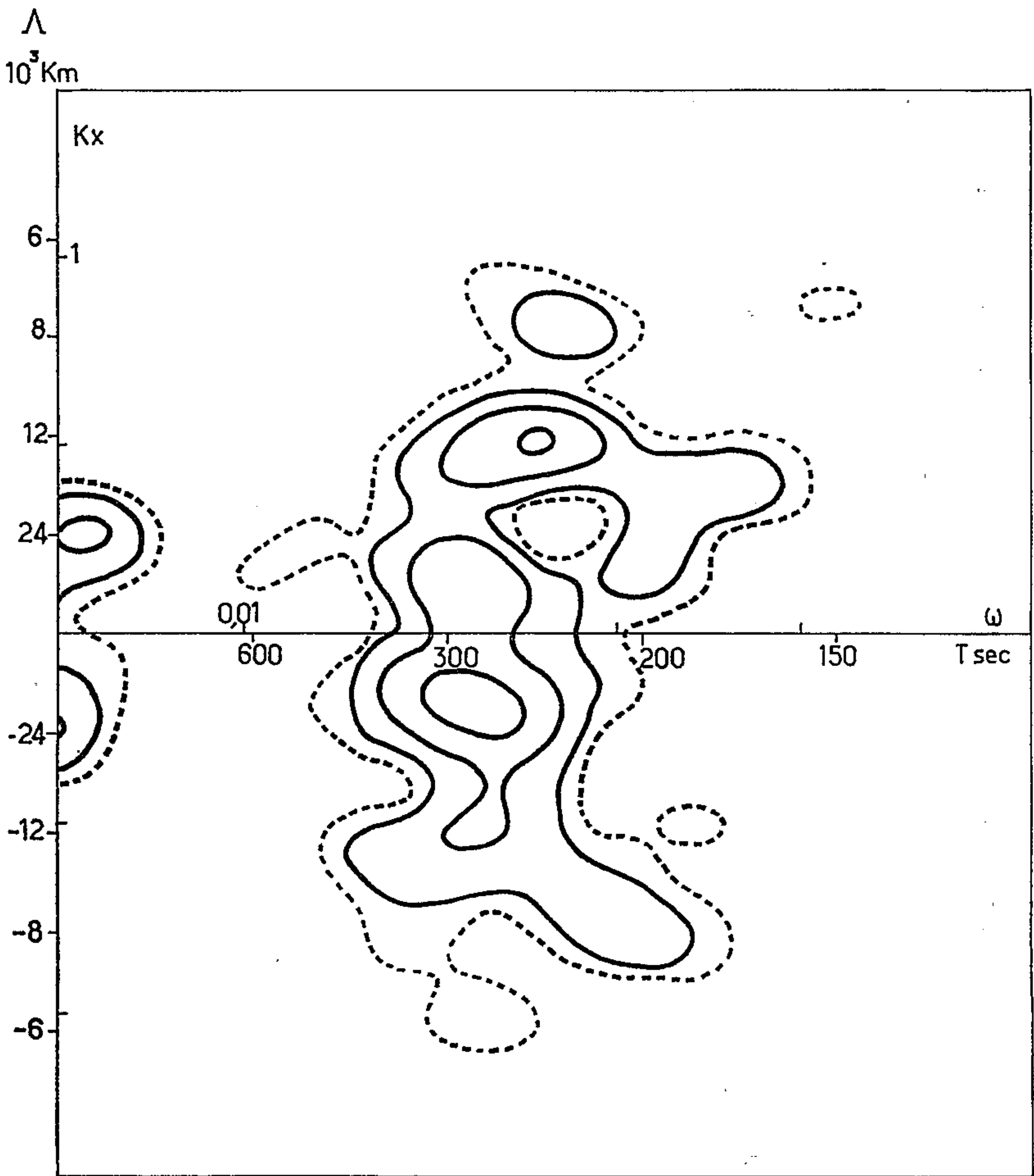

Λ
10³Km
Kx
6
1
8
12
24
0,01
600
300
200
150
ω
T sec
-24
-12
-8
-6

Fig. 1.

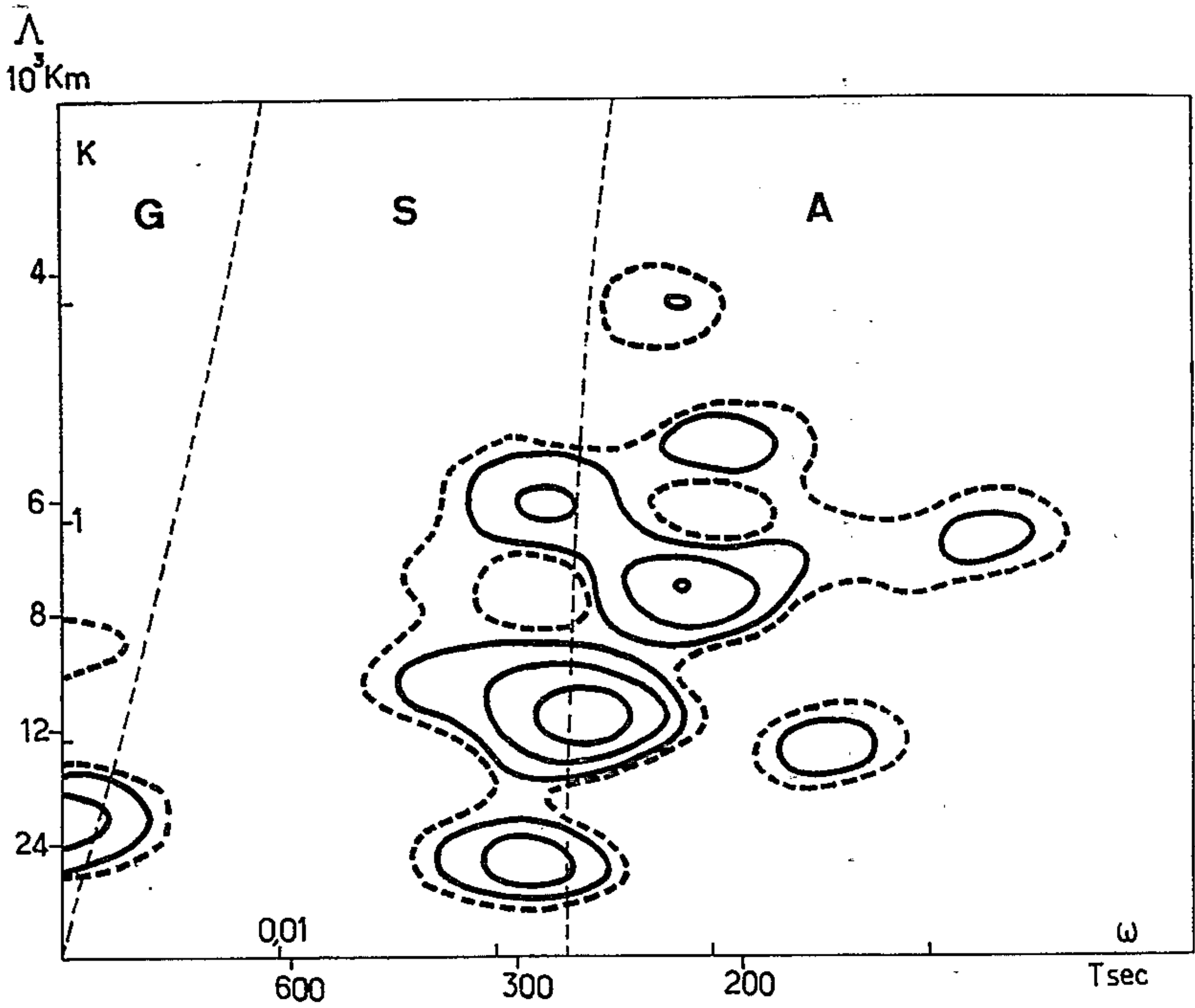

Λ
10³Km
K
G
S
A
4
6
1
8
12
24
0,01
600
300
200
ω
T sec

Fig. 2.

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Courbes d'égale densité du spectre F_1 pour les vitesses de 8 498 Ca II; k_x est la composante du vecteur d'onde horizontal sur la direction de la fente du spectrographe.

Fig. 2. — Courbes d'égale densité du spectre F_2 déduit de F_1 dans l'hypothèse de l'isotropie au centre du disque. La courbe en trait discontinu limite le domaine des ondes progressives dans le cas $T = 5\,000°K$; $\gamma = 1,2$; $\mu = 1$.

sives, mêlées peut-être à une structure cellulaire du champ de vitesses. Elle montre aussi par contre que l'échantillon est trop réduit pour conférer une valeur statistique élevée au diagramme $F_2(\omega, k)$. Toutefois, compte tenu du pouvoir résolvant lié à la durée de l'échantillon (840 s), on peut dire que l'énergie est localisée dans la région A et au voisinage de la frontière entre A et S (périodes voisines de 300 s).

(*) Séance du 8 février 1965.

(1) J. B. ROGERSON, *Ap. J.*, 121, 1955, p. 204.

(2) J. EVANS, R. MICHARD et R. SERVAJEAN, *Ann. Ap.*, 26, 1963, n° 4.

(3) W. A. WHITAKER, *Ap. J.*, 137, 1963, p. 914.

(4) G. SIMON et R. LEIGHTON, *Ap. J.*, 140, 1964, p. 1120.

(*Institut d'Astrophysique, Paris.*)

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur les représentations de degré fini du groupe spécial unitaire et du groupe spécial linéaire.* Note (*) de M. **Albert Crumeyrolle**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Nous bornant ici aux représentations de degré fini, nous étudions, par une nouvelle méthode certaines représentations de SU (2, C) : cette méthode s'étend sans modification essentielle à de nombreux groupes et, en particulier, au groupe linéaire spécial SL (2, C), revêtement universel du groupe de Lorentz restreint $L_0(4, R)$.

1. Représentations du groupe spécial unitaire. — Les représentations que nous considérons d'abord s'entendent dans des espaces vectoriels de dimension finie sur C. SU(2, C) est compact et toute représentation de degré fini de ce groupe est semi-simple [1], nous nous bornons donc à considérer des représentations irréductibles du groupe SU(2, C).

Considérons l'algèbre symétrique $\vee(E)$ de l'espace $E = C^2$, $\overset{p}{\vee}(E)$ désigne l'ensemble des éléments homogènes de degré p, qui constitue un espace de dimension $(p+1)$; (e_1, e_2) désigne une base de $E = C^2$, trivialement orthonormée et $(e_{i_1} \vee e_{i_2} \vee \ldots \vee e_{i_p})$, $1 \leq i_1 \leq i_2 \leq \ldots \leq i_p \leq 2$, la base correspondante de $\overset{p}{\vee}(E)$, muni lui-même de sa structure canonique d'espace hermitien.

Posons

$$\overset{p}{\vee}(u)(x_1 \vee x_2 \vee \ldots \vee x_p) = u(x_1) \vee u(x_2) \ldots \vee u(x_p)$$

pour $u \in SU(2, C)$ et $x_1, x_2, \ldots, x_p$ appartenant à E, puis étendons par linéarité la définition de $\overset{p}{\vee}(u)$ aux éléments non décomposables de $\overset{p}{\vee}(E)$. $\overset{p}{\vee}(u)$ est un isomorphisme de $\overset{p}{\vee}(E)$ et comme $\overset{p}{\vee}(u \circ v) = \left(\overset{p}{\vee} u\right) \circ \left(\overset{p}{\vee} v\right)$, l'application $\rho : u \to \overset{p}{\vee}(u)$ est une représentation linéaire de degré $(p+1)$ de SU(2, C) (puissance symétrique $p^{\text{ième}}$).

On sait que u est diagonalisable en repères orthonormés et que si

$$u(e_i) = \varepsilon_i e_i \qquad (i = 1, 2) \quad (|\varepsilon_1| = |\varepsilon_2| = 1, \ \varepsilon_2 = \overline{\varepsilon_1})$$

alors

$$\overset{p}{\vee} u(e_{i_1} \vee \ldots \vee e_{i_p}) = \varepsilon_{i_1}\varepsilon_{i_2} \ldots \varepsilon_{i_p}(e_{i_1} \vee e_{i_2} \vee \ldots \vee e_{i_p})$$

de sorte que $\overset{p}{\vee} u$ se trouve diagonalisée dans le repère correspondant de $\overset{p}{\vee} E$ et ses valeurs propres sont les $(p+1)$ produits $\varepsilon_{i_1}\varepsilon_{i_2} \ldots \varepsilon_{i_p}$; $\overset{p}{\vee} u$ est unitaire et le noyau de ρ, facile à déterminer, se réduit à l'identité si p est impair, à l'identité et à son opposé si p est pair; le noyau de ρ est discret de sorte que ρ est un revêtement, il est facile d'en tirer des conclusions pour les représentations de SO(3, R).

La représentation ρ est irréductible. — Soit E' un sous-espace $\neq 0$ de $\overset{p}{\vee} E$, invariant par tous les opérateurs de la représentation.

Prenons (e_1, e_2) orthonormé dans E et désignons par (e_α), pour abréger, le repère correspondant de $\overset{p}{\vee} E$.

Lemme 1. — *E′ est engendré librement par certains vecteurs du repère* (e_α).

Prenons u_1 diagonalisée dans (e_1, e_2) telle que les valeurs propres de $\left(\overset{p}{\vee} u_1\right)$ soient toutes distinctes, ce qui est réalisé si $\varepsilon_2/\varepsilon_1$ n'est pas une racine de l'unité; si $x \in E'$ est vecteur propre de la restriction φ de $\overset{p}{\vee} u_1$ à E′, il est aussi vecteur propre de $\left(\overset{p}{\vee} u_1\right)$ dans E avec la même valeur propre : les sous-espaces propres de φ dans E′ sont donc de dimension 1 et s'identifient à certains sous-espaces propres de $\left(\overset{p}{\vee} u_1\right)$.

Lemme 2. — *E′ contient* $e_1 \vee e_1 \vee \ldots \vee e_1 = \left(\overset{p}{\vee} e_1\right)$.

Prenons $u_2 \in SU(2, C)$ de matrice $\| a^i_j \|$ dans (e_1, e_2) telle que $a^1_2 a^1_1 \neq 0$, c'est-à-dire un élément de SU(2, C) qui ne commute pas avec u_1 et de trace non nulle. $\left(\overset{p}{\vee} u_2\right) \ (e_{i_1} \vee \ldots \vee e_{i_p}) = a^1_{i_1} \ldots {}^1_{i_p} \left(\overset{p}{\vee} e_1\right)$, modulo des termes ne contenant pas $\left(\overset{p}{\vee} e_1\right)$; donc d'après le lemme 1, E′ contient $\left(\overset{p}{\vee} e_1\right)$ puisque $a^1_{i_1} \ldots a^1_{i_p} \neq 0$.

Lemme 3. — *E′ contient un vecteur dont les composantes dans le repère* (e_α) *sont toutes différentes de* 0.

Avec les notations du lemme 2,

$$a^2_1 \overline{a}^1_1 = - a^1_2 \overline{a}^1_1 \neq 0, \qquad \left(\overset{p}{\vee} u_2\right)\left(\overset{p}{\vee} e_1\right) = a^{k_1}_1 \ldots a^{k_p}_1 (e_{k_1} \vee \ldots \vee e_{k_p})$$

(avec sommation en $k_1, k_2, \ldots, k_p$ de 1 à 2; le coefficient de $\left(\overset{n_1}{\vee} e_1\right) \vee \left(\overset{n_2}{\vee} e_1\right)$ (avec $n_1 + n_2 = p$) est $C^{n_1}_p (a^1_1)^{n_1} (a^2_1)^{n_2} \neq 0$.

Donc $E' = E$ et le résultat est établi.

Ce résultat peut aisément se généraliser :

soit E un espace vectoriel de dimension n sur un corps K commutatif de caractéristique nulle, A un sous-ensemble de $\mathcal{L}(E)$;

soit $B = \left\{ \rho(u) = \overset{p}{\vee}(u) \in \mathcal{L}\left(\overset{p}{\vee} E\right);\ u \in A \right\}$.

1° Si A contient u_1, diagonalisable dans un repère (e_i), telle que les valeurs propres de $\rho(u_1)$ soient au nombre de n et toutes distinctes;

2° Si A contient u_2 de matrice $\| a^i_j \|$ telle que $a^i_1 \neq 0$ $(i = 1, 2, \ldots, n)$, dans le repère qui diagonalise u_1.

Alors l'ensemble des transformations B est irréductible. Ce théorème s'applique au groupe $SU(n, C)$.

Il suffit de choisir u_1 de valeurs propres $e^{i\varphi_k} (k = 1, 2, \ldots, n - 1)$ $\varphi_k/2\pi = (\varphi_1/2\pi)^k$, $\varphi_1/2\pi$ transcendant sur R et de choisir u_2 tel que $u_2(e_1) = f_1$, f_1 étant un vecteur unitaire dont les composantes dans (e_i) sont toutes différentes de 0.

Il est alors évident que la restriction de ρ à tout sous-groupe de $SU(n, C)$ qui contient u_1 et u_2 est irréductible. Dans le cas où $n = 2$, ce sous-groupe

est partout dense dans SU(2, C), comme on peut facilement l'établir. On sait aussi [(2), (3)] que pour $n = 2$ toute représentation continue de degré p du groupe spécial unitaire est équivalente à la représentation ρ : ce résultat peut s'établir par la théorie des caractères ou par la considération de l'algèbre de Lie du groupe.

Nous allons précisément déduire de l'étude précédente des résultats sur l'algèbre de Lie de SU(2, C). ρ étant un homomorphisme continu de SU(2, C) dans $GL\left(\overset{p}{\vee} C^2\right)$ de noyau discret, $d\rho$ est un isomorphisme entre l'algèbre de Lie de SU(2, C) et l'algèbre de Lie de $\rho[SU(2, C)] = G'$, algèbres de dimension 3 sur R.

Les trois éléments

$$u_1(t) = \begin{Vmatrix} \cos\frac{t}{2} & i\sin\frac{t}{2} \\ i\sin\frac{t}{2} & \cos\frac{t}{2} \end{Vmatrix}; \qquad u_2(t) = \begin{Vmatrix} \cos\frac{t}{2} & -\sin\frac{t}{2} \\ \sin\frac{t}{2} & \cos\frac{t}{2} \end{Vmatrix};$$

$$u_3(t) = \begin{Vmatrix} e^{\frac{it}{2}} & 0 \\ 0 & e^{-\frac{it}{2}} \end{Vmatrix}$$

qui appartiennent à un voisinage de l'identité définissent une base de l'algèbre de Lie de G' :

$$U_i = \left(\frac{d\left(\overset{p}{\vee} u_i(t)\right)}{dt}\right)_{t=0} \quad (i = 1, 2, 3),$$

$$U_3 = i \operatorname{diag}\left(\frac{p}{2}, \frac{p}{2} - 1, \ldots, -\frac{p}{2}\right),$$

On pose usuellement $p = 2k$ et k est le poids de la représentation. De même, comme

$$\left(\overset{p}{\vee} u_1\right)(t)\,(e_1^{n_1} \vee e_2^{n_2}) = a_1^{i_1} \ldots a_1^{i_{n_1}} a_2^{k_1} \ldots a_2^{k_{n_2}} (e_{i_1} \vee \ldots \vee e_{i_{n_1}}) \vee (e_{k_1} \vee \ldots \vee e_{k_{n_2}}),$$

$$U_1(e_1^{n_1} \vee e_2^{n_2}) = \frac{n_1 i}{2}(e_1^{n_1-1} \vee e_2^{n_2+1}) + \frac{n_2 i}{2}(e_1^{n_1+1} e_2^{n_2-1})$$

$$n_1 + n_2 = p \text{ et } \left(\overset{n_i}{\vee}(e_i) = e_i^{n_i}\right)$$

$$\left.\begin{matrix} 0 \leqq n_1 \leqq p \\ 0 \leqq n_2 \leqq p \end{matrix}\right\} \quad (n_1 \text{ et } n_2 \text{ entiers}).$$

De la même manière,

$$U_2(e_1^{n_1} \vee e_2^{n_2}) = \frac{n_1}{2}(e_1^{n_1-1} \vee e_2^{n_2+1}) - \frac{n_2}{2}(e_1^{n_1+1} \vee e_2^{n_2-1}).$$

Si nous définissons $H = U_1 + i U_2$, $K = U_1 - i U_2$, il vient

$$H(e_1^{n_1} \vee e_2^{n_2}) = i n_1 (e_1^{n_1-1} \vee e_2^{n_2+1}),$$

$$K(e_1^{n_1} \vee e_2^{n_2}) = i n_2 (e_1^{n_1+1} \vee e_2^{n_2-1}),$$

Puis, en normant les vecteurs du repère (e_α) et définissant

$$f_{n_1,n_2}=\left(\frac{p!}{n_1!\,n_2!}\right)^{\frac{1}{2}}(e_1^{n_1}\vee e_2^{n_2}),$$

$$\mathrm{H}(f_{n_1,n_2})=i[n_1(n_2+1)]^{\frac{1}{2}}(f_{n_1-1,n_2+1}) \quad \text{si } n_1>0, \quad \text{et} \quad 0 \text{ si } n_1=0;$$

$$\mathrm{K}(f_{n_1,n_2})=i[n_2(n_1+1)]^{\frac{1}{2}}(f_{n_1+1,n_2-1}) \quad \text{si } n_2>0, \quad \text{et} \quad 0 \text{ si } n_2=0;$$

$$\mathrm{U}_3(f_{n_1,n_2})=\frac{i(n_1-n_2)}{2}(f_{n_1,n_2}).$$

Dans une Note ultérieure nous appliquerons notre méthode au groupe linéaire spécial SL(2, C) revêtement du groupe de Lorentz restreint $\mathrm{L}_0(4, \mathrm{R})$.

(*) Séance du 8 février 1965.

(1) CHEVALLEY, *Theory of Lie Groups*, Princeton, 1946.
(2) NAÏMARK, *Les représentations linéaires du groupe de Lorentz*, Dunod, Paris, 1962.
(3) WIGNER, *Group Theory*, Academic Press, 1959.

(*Département de Mathématiques, Faculté des Sciences, 118, route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

ACOUSTIQUE GÉNÉRALE. — *Détermination des propriétés acoustiques de la frontière d'un domaine dans une région duquel le potentiel sonore est imposé.* Note (*) de M. **Paul Filippi**, présentée par M. René Lucas.

Nous nous sommes attaché au problème d'acoustique suivant : rechercher les propriétés locales de la paroi d'une enceinte telles que le champ sonore soit réparti suivant une loi imposée *a priori* dans une région intérieure à l'enceinte, la distribution des sources étant supposée connue. Nous présentons une étude de ce problème dans le cas d'un son pur sinusoïdal : nous déterminons les conditions d'existence de solutions, puis nous décrivons une méthode de calcul approché.

1. Détermination des conditions d'existence des solutions. — Le problème mathématique se pose de la façon suivante : Soit un domaine Ω limité par une frontière Σ; et soit F^0 une répartition de sources monochromatiques de nombre d'onde k donnée dans Ω. Le potentiel sonore φ doit vérifier dans $\Omega + \Sigma$ l'équation d'Helmholtz avec second membre

$$\Delta\varphi + k^2\varphi = F^0 \qquad (1)$$

et est séparable en deux quantités $\varphi = \varphi^0 + \varphi^d$, où φ^0 est le champ incident dû aux sources F^0, et φ^d le champ diffracté par la frontière Σ et vérifiant l'équation d'Helmholtz homogène $\Delta\varphi^d + k^2\varphi^d = 0$.

Imposons dans $D + S$ (D une région de Ω limitée par une frontière S) le potentiel $\varphi = \psi = \varphi^0 + \psi^d$; la condition aux limites à imposer sur Σ étant de la forme $\partial_n\varphi + \alpha\varphi = 0$, quelle doit être alors la propriété α de la frontière Σ? (α est une fonction des points P de Σ).

1° *Condition sur* ψ. — La fonction ψ devant vérifier l'équation (1), ψ^d devra vérifier l'équation d'Helmholtz homogène correspondante.

2° *Prolongement de* ψ *dans* $\Omega - D$. — Nous prendrons une distribution φ identique à ψ dans D, et vérifiant (1) dans $\Omega + \Sigma$; l'équation (1) s'écrira alors

$$\{\Delta\varphi\} + s_\nu\delta(S) + \frac{d}{d\nu}[s_0\delta(S)] + k^2\varphi = F^0, \qquad (2)$$

où s_0 est le saut de φ à la traversée de S, et s_ν celui de sa dérivée normale. L'équation (2) sera satisfaite sur S si l'on a

$$s_0 = s_\nu = 0. \qquad (3)$$

3° *Calcul de* α. — La distribution φ ayant été choisie arbitrairement sous réserve des conditions précédentes, α est alors déterminé par la relation

$$\alpha = -\frac{\partial_n\varphi}{\varphi}. \qquad (4)$$

avec la condition restrictive

$$\mathrm{Im}(\alpha) \leq 0 \qquad (5)$$

pour que α corresponde à l'admittance d'un matériau physique; cette condition (5) est une condition supplémentaire sur φ.

Remarque. — Dans le cas où D se réduit à une surface ou à une courbe, il n'y a aucune difficulté à trouver des conditions de continuité analogues aux conditions (3).

2. Calcul approché des solutions. — Le problème aux limites

$$\Delta\varphi + k^2\varphi = F^0 \quad \text{dans } \Omega + \Sigma, \tag{1}$$

$$\partial_n\varphi + \alpha\varphi = 0 \quad \text{sur } \Sigma \tag{6}$$

peut être intégré sous la forme

$$\left\{\begin{array}{l} \varphi(M) = \varphi^0(M) + \int_\Sigma \mu(P).G(M, P).d\sigma(P), \\ \varphi^0(M) = \int_\Omega F^0(P).G(M, P).d\omega(P) = \text{champ incident}, \end{array}\right. \tag{7}$$

où $\mu(P)$ est une répartition de sources fictives sur Σ. La répartition $\mu(P)$ doit être solution de l'équation intégrale

$$\frac{\mu(P)}{2} + \int_\Sigma \mu(P').[\partial_n(P) + \alpha(P)]G(P, P').d\sigma(P') = -[\partial_n(P) + \alpha(P)]\varphi^0(P), \tag{8}$$

où $G(M, P) = e^{ikr(MP)}/r(M, P)$ est la singularité fondamentale attachée au problème (r est la distance entre les points M et P).

1° *Résolution approchée.* — Découpons Σ en $N + 1$ pavés d'aires σ_j ($j = 0, 1, 2, \ldots, N$); le long de chaque pavé σ_j la fonction μ est supposée constante et égale à μ_j; les équations (7) et (8) s'écrivent alors

$$\varphi(M) = \varphi^0(M) + \sum_{j=0}^{N} \mu_j.G(M, P_j).\sigma_j \tag{9}$$

(les P_j sont les centres des pavés σ_j),

$$\frac{\mu_h}{2} + \sum_{j=0}^{N} \mu_j\cdot(\partial_{nh} + \alpha_h)G(P_h, P_j).\sigma_j = -(\partial_{nh} + \alpha_h)\varphi^0(P_h). \tag{10}$$

Ainsi l'équation intégrale (8) est remplacée par un système linéaire de $N + 1$ équations à $N + 1$ inconnues avec second membre.

2° *Problème inverse.* — Imposons la valeur de φ en un certain nombre $N' + 1$ de points $M_h (h = 0, 1, 2, \ldots, N')$ les μ_j devront satisfaire au système linéaire

$$\sum_{j=0}^{N} \mu_j.G(M_h, P_j).\sigma_j = \varphi(M_h) - \varphi^0(M_h). \tag{11}$$

Ce système a dans le cas général des solutions si $N > N'$; il y a alors $(N - N')$ μ_j arbitraires. Les μ_j ainsi déterminés [en fonction des $(N - N')$ μ_j

arbitraires], nous pouvons calculer les α_h [à partir des équations du système (10)] :

$$(12) \qquad \alpha_h = -\frac{\partial_{nh}\varphi^0(\mathrm{P}_h) + \frac{\mu_h}{2} + \sum_{j=0}^{\mathrm{N}} \mu_j . \partial_{nh}\mathrm{G}(\mathrm{P}_h, \mathrm{P}_j) . \sigma_j}{\varphi^0(\mathrm{P}_h) + \sum_{j=0}^{\mathrm{N}} \mu_j . \mathrm{G}(\mathrm{P}_h, \mathrm{P}_j) . \sigma_j}.$$

Il faut en outre que les α_h ainsi trouvés vérifient la condition (5); pour obtenir cela il sera nécessaire de conserver un certain degré d'arbitraire afin de choisir parmi l'infinité de solutions mathématiques celles qui correspondent à des solutions physiques.

Un calcul sur un cas simple a été effectué, et a donné lieu à une vérification expérimentale. Les résultats feront l'objet d'une prochaine Note.

(1) Séance du 1er février 1965.

(Laboratoire d'Acoustique générale, Centre de Recherches physiques, 31, chemin Joseph-Aiguier, Marseille, 9e.)

ÉLECTRICITÉ (DIÉLECTRIQUES). — *La constante diélectrique du diméthyl-sulfoxyde pur et de ses mélanges aqueux.* Note (*) de M. **Yves Doucet**, Mme **Françoise Calmes-Perrault**, et Mlle **Marie-Thérèse Durand**, présentée par M. Jean Lecomte.

De 150 kHz à 10Mhz, la composante réelle ε' de la constante diélectrique complexe diminue légèrement et, à 23°C, reste voisine de 47. Le coefficient linéaire de température est négatif.

La composante imaginaire ε'' est inversement proportionnelle à la fréquence. Elle vaut 32 à 1 MHz et 23°C; elle augmente avec la température.

Les mélanges aqueux correspondent à un écart positif à l'additivité. Les pertes ε'' présentent un maximum accentué pour les faibles teneurs en DMSO (fraction molaire 0,1).

Les mesures décrites ici ont été faites sur un produit redistillé obtenu à partir du diméthyl-sulfoxyde (DMSO) commercial, pur à 99,7 %. Il est conservé en réfrigérateur, à l'abri de l'humidité. Les condensateurs de mesure sont remplis sous azote sec pour éviter toute absorption d'eau par le DMSO. Cependant, l'étude des mélanges DMSO-eau a montré que cette précaution n'est pas indispensable.

L'appareillage, entre 150 kHz et 10 MHz utilise soit la méthode de résonance d'un circuit LC, soit celle des battements entre deux générateurs, dont l'un possède le circuit LC.

Au-dessus de 1 MHz, les pertes diélectriques sont telles que la courbe de résonance est très aplatie. Nous avons alors utilisé la méthode de la largeur de courbe, dont les avantages ont été montrés par Groubert et Caillon [1].

Dans la méthode des battements, ceux-ci sont détectés par la formation, avec la fréquence 50, de figures de Lissajous sur l'écran d'un oscilloscope.

Les mesures se recoupent et donnent, par ces méthodes très différentes, la composante réelle ε' et la composante imaginaire ε'' de la constante diélectrique.

Variation de ε' avec la fréquence. — Dans l'étendue de nos mesures, la permittivité du DMSO pur anhydre diminue légèrement quand la fréquence croît. A 23°, elle est 47,60 à 150 kHz et 46,37 à 8 MHz. La seconde décimale est donnée à titre d'indication. La variation reste linéaire dans le plan $\log \varepsilon'$, $\log f$, la pente étant alors de $8{,}45.10^{-3}$.

On voit donc que cette région est loin d'une bande d'absorption Debye.

Variation de ε' avec la température. — Voici quelques valeurs à la fréquence 3,5 MHz :

t (°C).............	23	36	70	90	110
ε'.................	46,7	45,9	43,2	41,7	40,2

$$\varepsilon' = 48{,}5 - 0{,}075\,t.$$

La variation est linéaire et la pente $d\varepsilon'/dt$ assez grande : 1,7 fois celle de l'acétone par exemple.

Variation de ε'' *avec la fréquence.* — Dans la bande 150 kHz-4 MHz, la composante imaginaire ε'' est inversement proportionnelle à la fréquence, c'est-à-dire que log ε'' décroît linéairement quand log f augmente.

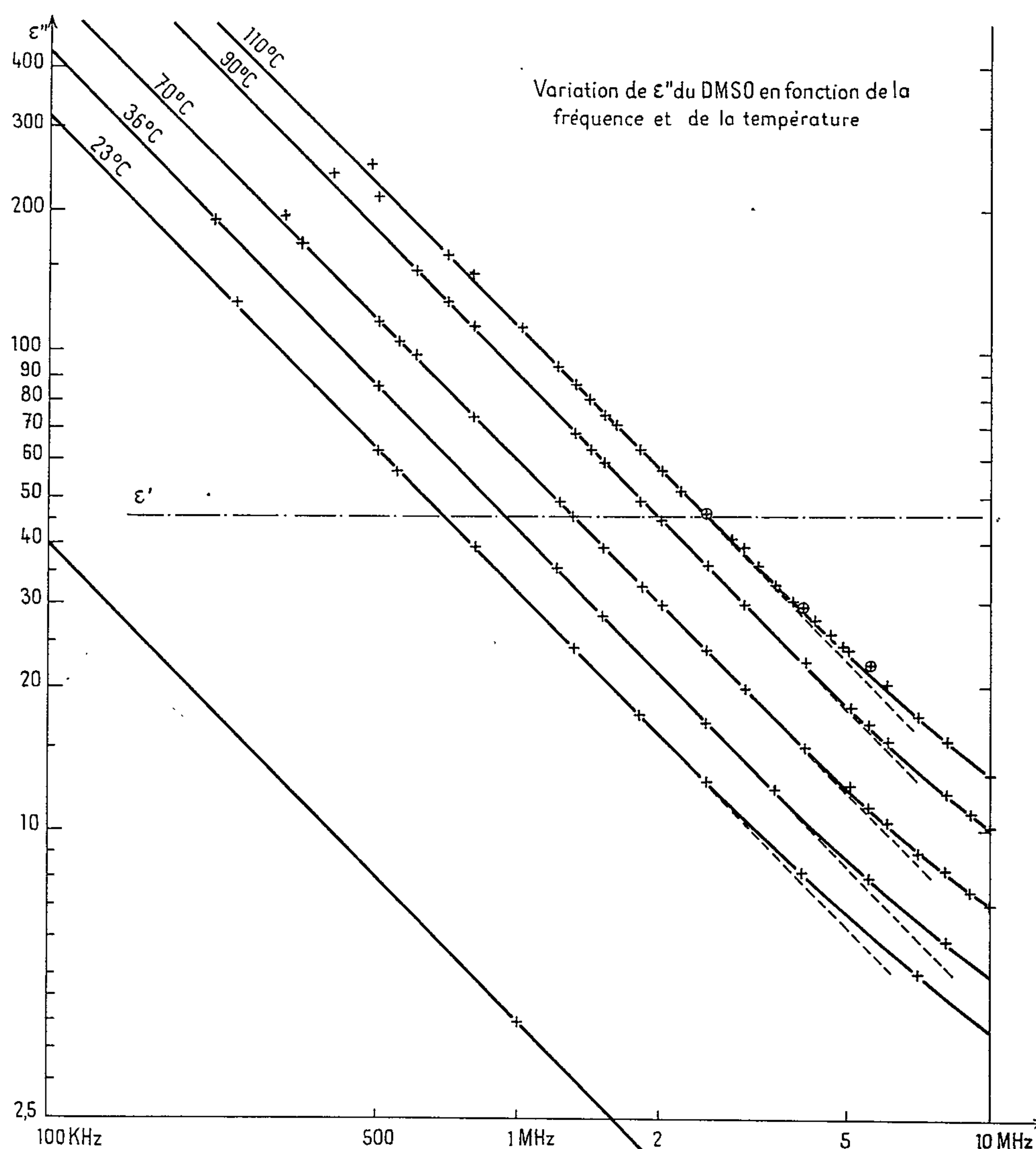


Fig. 1.

Le graphique montre que le facteur de perte ε'' se place légèrement au-dessus de la droite (*fig.* 1) à partir de 4 MHz jusqu'à 10 MHz.

On sait que la conductibilité σ du diélectrique d'un condensateur entraîne des pertes ε'' telles que $\varepsilon'' = \sigma/\varepsilon_0\omega$.

L'expérience montre donc que, aux fréquences envisagées, il ne se produit aucune absorption dipolaire, et que les pertes sont entièrement

dues à la conductibilité du DMSO. A 23° on a, avec f exprimée en mégahertz :

$$\varepsilon'' = \frac{32}{f},$$

ce qui donne

$$\sigma = 17{,}8.10^{-6}\,\Omega^{-1}.\mathrm{cm}^{-1}.$$

Variation de ε″ avec la température. — On observe une augmentation parabolique avec la température.

Par exemple, à 1 MHz $\varepsilon'' = 28 + 7.10^{-3}t^2$ entre 20 et 110°C.

A cette fréquence, la conductibilité σ est proportionnelle à ε″. Voici quelques valeurs;

t (°C).............	23	36	70	90	110
$10^6\sigma$..............	17,8	22	34	50	63

Permittivité des mélanges DMSO-H_2O. — Les concentrations sont exprimées en fractions molaires, la température est maintenue invariable par un thermostat à 27°. Quelle que soit la fréquence entre 150 kHz et 8 MHz, les courbes ont une allure régulière.

A 3,5 MHz, ε′ croît de 46,8 pour le DMSO pur, jusqu'à 77,8 pour l'eau pure. Mais la variation n'est pas linéaire, ε′ est toujours plus grand, l'écart maximal se situant vers 3 H_2O pour 1 DMSO.

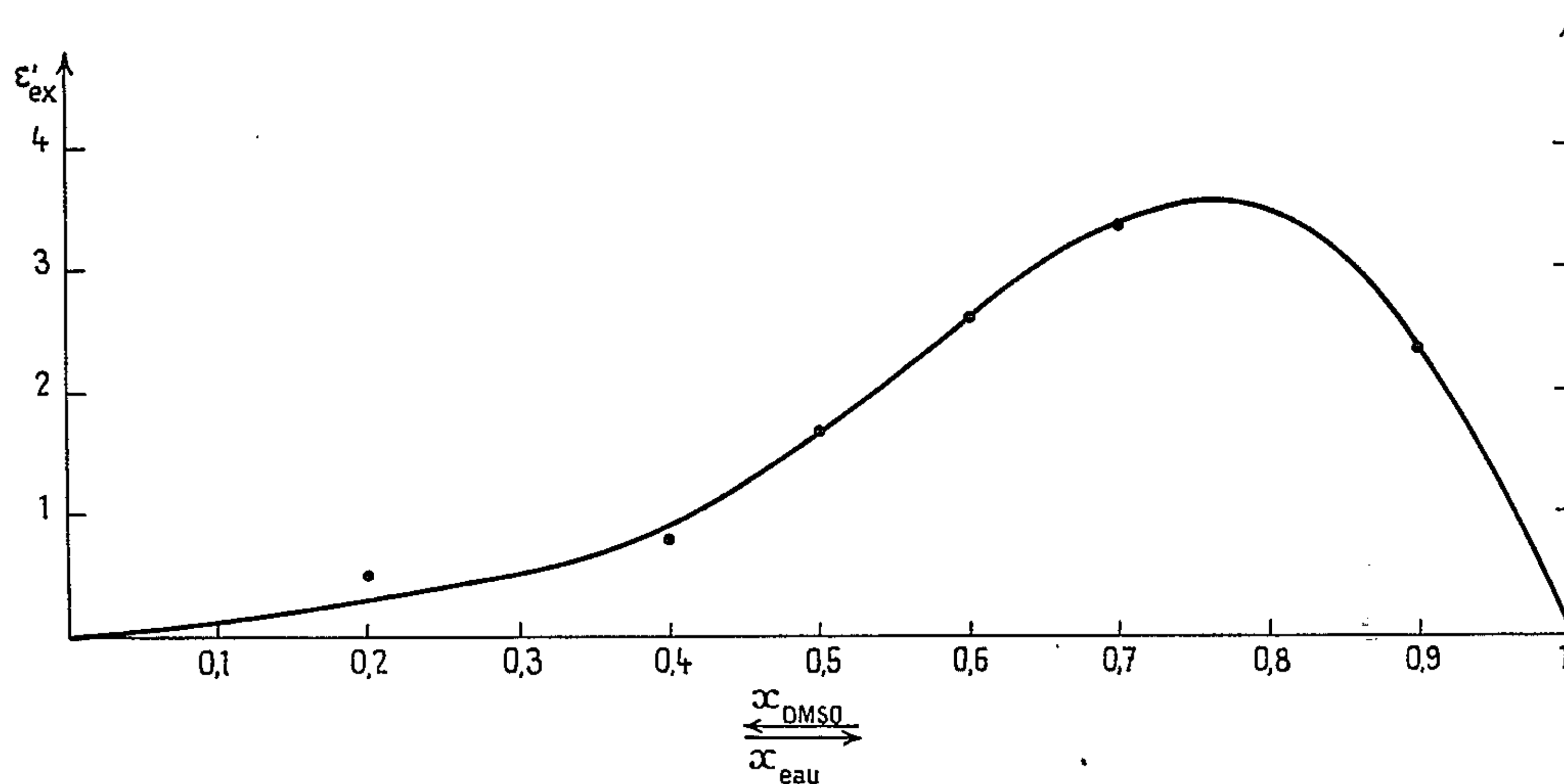


Fig. 2.

A l'image des fonctions thermodynamiques d'excès de Scatchard, nous traçons la courbe $\varepsilon_{ex} = \varepsilon' - \varepsilon'_1$, en appelant ε'_1 la permittivité additive idéale (*fig.* 2). J. Kenttämaa et J. J. Lindberg (²) ont étudié les mélanges DMSO-benzène et DMSO-eau au point de vue de la permittivité ε′. Leurs résultats sont en parfait accord avec les nôtres.

Pertes diélectriques des mélanges DMSO-H_2O. — A 27°, la courbe de ε″ en fonction des fractions molaires, présente un minimum et un

maximum. Les pertes du DMSO diminuent, en valeur absolue, quand on y ajoute de l'eau mais elles augmentent par rapport à la variation linéaire. La fonction d'excès $\varepsilon''_{ex} = \varepsilon'' - \varepsilon''_{l}$ possède, pour le mélange 9 H_2O-1 DMSO, un maximum très accentué qui s'atténue quand la fréquence augmente (*fig.* 3) : il passe de 29 à 1 MHz à 3,5 à 8 MHz.

Ce maximum inattendu provient peut-être de ponts-hydrogène plus importants à cette concentration. J. M. Cowie et P. M. Toporowsky [3]

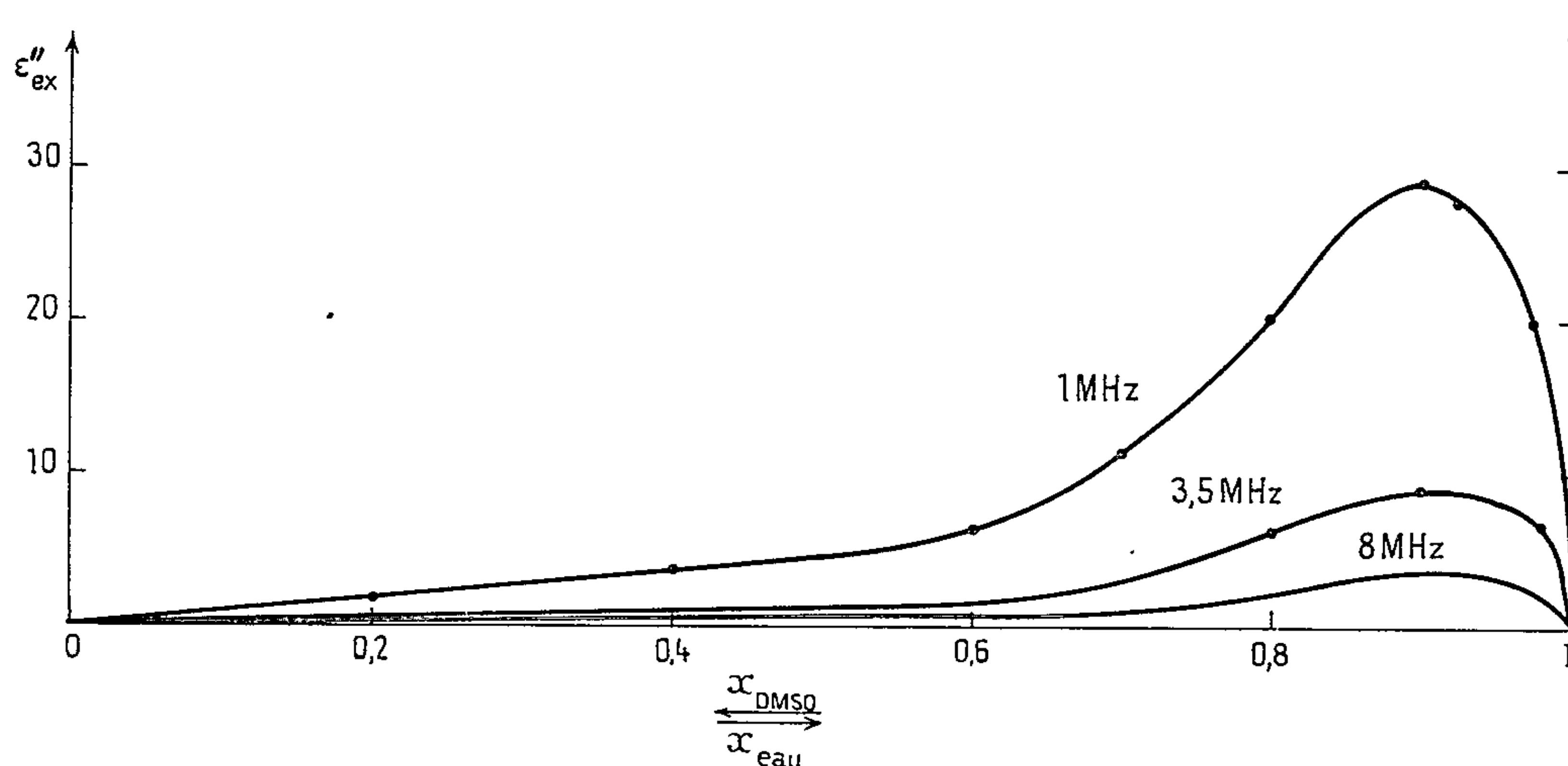


Fig. 3.

d'une part, Kenttämaa et Lindberg [4], d'autre part, ont tracé la courbe des chaleurs de mélange. Elle est entièrement négative, ce qui signifie que les interactions eau-DMSO sont plus grandes que celles des molécules DMSO entre elles. Il y aurait rupture de chaînes de DMSO et formation d'un « hydrate » plus mobile, donc plus conducteur.

Les pertes étant dues essentiellement à la conductibilité, le calcul de σ à partir de ε'' fournit une courbe, qui passe par le maximum de $19,5.10^{-6}\,\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ($f = 3,5$ MHz) pour une molarité de 5 moles DMSO par litre. Celle des conductibilités *molaires* a l'allure hyperbolique caractéristique des électrolytes faibles.

(*) Séance du 1er février 1965.

(1) E. GROUBERT et P. CAILLON, *J. Phys. Rad.*, 21, 11 S, 1960, p. 155 A.
(2) J. KENTTÄMAA et J. J. LINDBERG, *Suomen Kemist.*, 33, 1960, p. 104 et 34, 1961, p. 156.
(3) J. M. G. COWIE et P. M. TOPOROWSKY, *Can. J. Chem.*, 39, 1961, p. 2240.
(4) J. KENTTÄMAA et J. J. LINDBERG, *Suomen Kemist.*, 33, 1960, p. 98 et 189; 34, 1961, p. 102.

(*Laboratoire de Thermodynamique de la Faculté des Sciences de Marseille*, 3e.)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Instabilités quasi-électrostatiques créées par les courants dans un plasma inhomogène chaud et cylindrique.* Note (*) de M. **Paul-Henri Rebut**, présentée par M. Francis Perrin.

L'étude de la relation de dispersion pour les ondes quasi-électrostatiques permet de calculer les modes marginaux (fréquence réelle) qui séparent le domaine stable du domaine instable. On étudie le mode fondamental et l'influence stabilisatrice de divers paramètres.

Les équations de base seront les équations de Vlasov en géométrie cylindrique. La fonction de distribution non perturbée des particules sera donnée par une fonction de l'énergie totale u et des deux moments canoniques P_z et P_θ. La fonction de distribution sera prise, de plus, isotrope et maxwellienne [1] :

$$f_0 = N_0 \exp - \frac{u - \Omega P_\theta - V_z P_z}{\frac{1}{2} M v_{th}^2}, \tag{1}$$

N_0 étant une constante proportionnelle à la densité maximale et v_{th} la vitesse thermique moyenne de l'espèce de particule considérée de masse M et charge q (u. é. m.). La vitesse macroscopique est alors

$$\overline{V} = \Omega r \bar{e}_\theta + V_z \bar{e}_z, \tag{2}$$

r, θ, z étant les coordonnées cylindriques et $\bar{e}$ un vecteur unitaire; on supposera le plasma composé uniquement de deux espèces : électrons $(f_{0e}, \overline{V}_e)$ et ions $(f_{0i}, \overline{V}_i)$, la quasi-neutralité étant respectée ($n_i = n_e$, où n est la densité).

On appliquera à une telle fonction de distribution les méthodes générales de perturbation déjà présentées [2] ainsi que le calcul du tenseur de conductivité.

Le champ de force perturbateur sera donné dans l'hypothèse quasi électrostatique par un champ électrique $\overline{E}$ dérivant d'un potentiel χ,

$$\chi = \chi(r)\, e^{i(\omega t + m\theta + k_z z)}. \tag{3}$$

On posera symboliquement

$$\bar{k} = k_z \bar{e}_z + \frac{m}{r} \bar{e}_\theta + i \frac{\partial}{\partial r} \bar{e}_r,$$

l'opérateur $\partial/\partial r$ ne portant que sur la dépendance radiale de $\chi, (\chi(r))$ l'indice $\parallel$ (parallèle) ou $\perp$ (perpendiculaire) se rapportera à une direction parallèle ou perpendiculaire au champ magnétique statique existant à l'équilibre. Connaissant la fonction de distribution perturbée f_1 pour chacune des deux espèces, on peut alors calculer la divergence du champ électrique par l'équation de Poisson :

$$\nabla^2 \chi = \sum_j 4\pi c^2 \int q_j f_{1j}\, d^3 w\, q_j f_{1j},$$

soit

$$(4)\qquad \nabla^2\chi=\sum_{ie}\frac{4\pi q^2c^2n(r)}{\frac{1}{2}\,\mathrm{M}v_{j\,\mathrm{th}}^2}\left[1-\sum_l\int\frac{(\omega+\bar{k}.\bar{\mathrm{V}}_j)\,\mathrm{J}_l^2(ak_\perp)}{\omega+k_\parallel w_\parallel+k_n v_\mathrm{D}+l\omega_c}\,g\,da\,dw_\parallel\right]\chi,$$

expression dans laquelle w est la vitesse non perturbée d'une particule, v_D la vitesse de dérive, l un entier (numéro de l'harmonique cyclotronique), ω_c la fréquence cyclotronique, a le rayon de Larmor, g une partie de la fonction de distribution et J_l une fonction de Bessel, l'indice n désignant un vecteur porté par $\bar{e}_n=\bar{e}_r\times\bar{e}_\parallel$; l'équation (4) n'est valable que si l'on a

$$\mathrm{V}_\perp \ll v_\mathrm{th}.$$

On se place, de plus, dans un repère tel que le champ électrique à l'équilibre est nul [un tel repère existe toujours pour les fonctions de distribution choisies et correspond à $q_e\mathrm{V}_e/\mathrm{T}_e=q_i\mathrm{V}_i/\mathrm{T}_i$ si T est la température].

Les diverses fonctions ou grandeurs intervenant dans l'équation (4) s'expriment de la façon suivante quand le rayon de Larmor est petit vis-à-vis des gradients à l'équilibre

$$(5)\qquad g\equiv\frac{2a}{\sqrt{\pi}\,v_\mathrm{th}^3}\exp\left[-\frac{a^2\omega_c^2}{v_\mathrm{th}^2}-\frac{(w_\parallel-\mathrm{V}_\parallel)^2}{v_\mathrm{th}^2}\right],$$

$$\omega_c=\frac{q\mathrm{B}}{\mathrm{M}},\qquad a^2=\frac{w_\perp^2}{\omega_c^2},$$

$$(6)\qquad \langle\bar{v}_\mathrm{D}\rangle=\left(\frac{1}{\mathrm{R}}-\frac{1}{2\mathrm{B}^2}\frac{d\mathrm{B}^2}{dr}\right)\frac{v_\mathrm{th}^2}{2\omega_c}\bar{e}_n;\qquad \mathrm{V}_n=-\frac{1}{\mathrm{P}}\frac{d\mathrm{P}}{dr}\frac{v_\mathrm{th}^2}{2\omega_c},$$

expressions dans lesquelles R est le rayon de courbure d'une ligne de force du champ magnétique B, et P la pression du plasma. Les crochets $\langle\ \rangle$ indiquent qu'on prend la valeur moyenne pour toutes les particules de l'espèce considérée.

On doit spécifier que dans l'équation (4) les indices $\parallel$ et $\perp$ se rapportent à la direction du champ magnétique au centre guide de chaque particule.

L'équation (4) n'est autre qu'une équation généralisée pour les « modes de Bernstein ». Le facteur

$$\frac{4\pi q^2c^2n(r)}{\frac{1}{2}\,\mathrm{M}v_{\mathrm{th}j}^2}=\frac{1}{h_j^2}$$

est l'inverse du carré de la distance de Debye. Quelques approximations d'intégration permettent d'écrire l'équation (4) sous la forme

$$(7)\qquad \nabla^2\chi=\sum_{ie}\frac{1}{h_j^2}\left[1+\sum_l\frac{(\omega+\bar{k}.\bar{\mathrm{V}}_j)\left\langle\mathrm{J}_l^2\left(\frac{k_\perp v_{\mathrm{th}j}}{\omega_{cj}}\right)\right\rangle}{[k_n^2v_j^2+k_\parallel^2v_{\mathrm{th}j}^2]^{\frac{1}{2}}}\,\mathrm{I}(x_{lj})\right]\chi\equiv\mathrm{A}\chi,$$

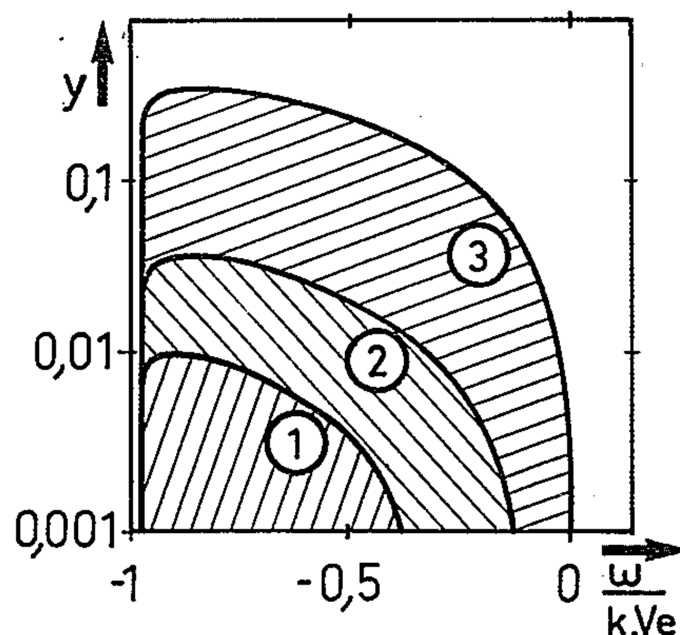
équation dans laquelle

$$\text{(8)}\qquad \mathrm{I}(x_l) \sim \mathrm{P.P.} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx \exp - x^2}{\sqrt{\pi}\,(x + x_l)} + i\sqrt{\pi}\, e^{-x_l^2},$$

$$\text{(9)}\qquad x_{lj} = \frac{\omega + k_n v_{\mathrm{D}j} + k_{\parallel} \mathrm{V}_{\parallel j} + l\omega_{cj}}{k_n^2 \nu^2 + k_{\parallel}^2 v_{\mathrm{th}}^2},$$

$$\text{(10)}\qquad \nu^2 = \left[\frac{1}{\mathrm{R}^2} + \frac{1}{2}\left(\frac{\nabla \mathrm{B}^2}{2\mathrm{B}^2}\right)^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\mathrm{B}_z \mathrm{B}'_\theta - \mathrm{B}_\theta \mathrm{B}'_z}{\mathrm{B}^2}\right)^2\right]\left(\frac{v_{\mathrm{th}}^2}{\omega_c}\right)^2.$$

Dans l'équation (7), le terme $1/h_j^2$ représente l'effet d'écran classique pour les champs électrostatiques, chaque terme d'indice l les effets dus à l'harmonique l de la fréquence cyclotronique, le terme $\langle \mathrm{J}_l^2 (k_\perp v_{\mathrm{th}j}/\omega_{cj}) \rangle$ qui décroît avec $v_{\mathrm{th}j}/\omega_{cj}$, représente l'effet de court-circuit dû aux rayons



Domaines instables (régions hachurées) dans le cas d'une configuration en puits magnétique $\lambda < 0$; dans ce cas de figure, $\lambda = -100$.

$$\lambda = \frac{v_{\mathrm{D}i}}{\mathrm{V}_i} \equiv \left(\frac{\nabla \mathrm{B}^2}{2\mathrm{B}^2} - \frac{1}{\mathrm{R}}\right) \Big/ \frac{\nabla \mathrm{P}}{\mathrm{P}}.$$

Les domaines limités par les courbes 1, 2 et 3 correspondent respectivement à $\mathrm{T}_e/\mathrm{T}_i = 1/30$ (1), $\mathrm{T}_e/\mathrm{T}_i = 1/100$ (2), $\mathrm{T}_e/\mathrm{T}_i = 1$ (3); en ordonnée, $y = k_\parallel v_{\mathrm{th}\,i}/k_n v_{\mathrm{D}\,i}$.

de Larmor finis. Le terme supplémentaire ν^2 introduit, lui aussi, un court-circuit thermique de l'onde ainsi que le terme $k_\parallel^2 v_{\mathrm{th}j}^2$ qui représente l'effet d'une propagation oblique, le terme ν^2 provient d'un bruit thermique résiduel perpendiculairement au champ magnétique lorsqu'il y a une rotation de celui-ci.

La recherche des modes marginaux (ω réel) dans l'équation (4) permet de séparer les zones stables des zones instables. Dans le cas où le pas des lignes de force varie peu, on peut annuler séparément la partie réelle et la partie complexe de (4), on trouvera donc en général des modes marginaux au voisinage de la fréquence $l\omega_{ci}$, $l = 0, 1, 2, \ldots, n$ pour les ions, les électrons voyant ces fréquences au voisinage de leur fréquence nulle (les fréquences cyclotroniques des électrons étant trop élevées).

Les instabilités aux fréquences ω_{ci} et harmoniques correspondent à certaines instabilités universelles ([3]). On s'intéressera ici plus particuliè-

rement aux instabilités universelles basse fréquence ($l = 0$). Ces instabilités ont une vitesse de phase comprise entre la vitesse macroscopique des électrons et la vitesse de dérive des ions : les électrons fournissent l'énergie à l'onde et les ions la propagent en accord avec la théorie générale ([2]).

Dans le cas de la « striction simple » la fréquence nulle appartient au domaine instable et correspond à des instabilités en « flûte » bien connues.

Dans le cas des « puits magnétiques » (*figure*) la fréquence nulle est stable mais il reste des instabilités basse fréquence si $V_e > v_{\parallel i}$.

Si $T_e = T_i$ les instabilités disparaissent quand le confinement magnétique devient égal au confinement centrifuge ou gravitationnel. Si T_e décroît, la stabilité augmente, mais lorsque $T_e/T_i < \sqrt{(m_e/m_i)}$ les espèces ioniques et électroniques s'échangent et l'on peut avoir un autre type d'instabilité basse fréquence.

Le « shear » magnétique, c'est-à-dire le pas variable des lignes de force, stabilise ces instabilités (interchange ou universelle) par court-circuit thermique le long des lignes de champ magnétique ou en limitant la couche instable au point de faire jouer les effets de rayon de Larmor fini.

Une estimation de cette valeur de « shear » est donnée par

$$\frac{1}{L_s} \leq \frac{1}{8} \frac{1}{P} \frac{dP}{dr},$$

où L_s est la distance radiale sur laquelle on observe une rotation des lignes de champ de π.

Dans le cas d'une vitesse parallèle élevée on obtient les instabilités de Penrose ([4]) et le « shear » devient impuissant dans son rôle stabilisateur.

(*) Séance du 1er février 1965.

([1]) P. H. Rebut, *J. Nucl. Energy*, part C, 3, n° 1, 1961, p. 22.
([2]) P. H. Rebut, *Comptes rendus*, 260, 1965 (à paraître).
([3]) N. A. Krall et M. V. Rosenbluth, *Physics of Fluids*, 5, n° 11, 1962, p. 1435.
([4]) P. Penrose, *Physics of Fluids*, 3, n° 2, 1960, p. 258.

(*Service de Documentation, C. E. N.-Saclay,*
B. P. n° 2, *Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Problème de recherche des valeurs propres et fonctions propres de l'opérateur de Fokker-Planck.* Note (*) de Mme **Gabrielle Berthomieu**, présentée par M. André Lallemand.

Afin d'utiliser l'équation de Fokker-Planck à l'étude d'une onde de faible amplitude dans un milieu ionisé on considère l'opérateur de collision linéarisé de cette équation et l'on pose le problème de la recherche de ses valeurs propres et fonctions propres sous une forme susceptible d'application numérique.

Sous certaines conditions physiques, les fonctions de distribution des particules d'un milieu ionisé sont décrites par l'équation de Fokker-Planck. On utilisera la forme de l'opérateur de collision obtenue par Rosenbluth et coll. ([1]).

$$\frac{\partial f_a}{\partial t} + \vec{v}.\vec{\nabla}_r f_a + \vec{F}.\vec{\nabla} f_a = \sum_b \Gamma_{ab}\Big(-\vec{\nabla}.\big[f_a \vec{\nabla} H_b\big] + \frac{1}{2}\overrightarrow{\nabla\nabla}:\big[f_a \overrightarrow{\nabla\nabla}\, G_b\big]\Big) = \sum_b \left(\frac{\partial f_a}{\partial t}\right)_{ab}^{\text{col}};$$

$$\Gamma_{ab} = 4\pi\left(\frac{Z_a Z_b e^2}{4\pi\varepsilon_0 M_a}\right)^2 2\Lambda; \qquad 2\Lambda = \frac{3}{2 Z_a^2 Z_b^2 e^3}\,\frac{(4\pi\varepsilon_0 k T_a)^{\frac{3}{2}}}{(\pi N_a)^{\frac{1}{2}}};$$

$$H_b = \frac{M_a M_b}{M_b}\int f_b(\omega)\,\frac{d\vec{\omega}}{|\omega - v|} = \frac{M_a + M_b}{M_b}\left(f_b \star \frac{1}{|v|}\right);$$

$$G_b = \int f_b(\omega)\,|\omega - \vec{v}|\, d\underline{\omega} = (f_b| \star |v),$$

M_a, M_b, Z_a, Z_b sont les masses et numéros atomiques des particules a, b, ε_0 la permitivité du milieu, k la constante de Boltzman.

On considérera un milieu composé d'un seul type de particules. On peut écrire l'opérateur de collision sous la forme

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{col}} \Gamma\left(4\pi f^2 + \frac{1}{2}\overrightarrow{\nabla\nabla} f : \overrightarrow{\nabla\nabla}\, G\right).$$

A l'équilibre la fonction de distribution des particules est maxwellienne. On suppose que le milieu subit une faible perturbation autour de sa position d'équilibre,

$$f = f_0(1 + \Phi), \qquad |\Phi| \ll 1; \qquad f_0 = N\left(\frac{M}{2\pi k T}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{M v^2}{2kT}};$$

$$\left(\frac{\partial (f_0 \Phi)}{\partial t}\right)^{\text{col}} = \Gamma\Big[8\pi f_0^2 \Phi + \frac{1}{2}\nabla\nabla f_0 \Phi : \nabla\nabla(f_0 \star |v|) + \frac{1}{2}\nabla\nabla f_0 : \nabla\nabla(f_0 \Phi \star |v|) = \Gamma' f_0 J(\Phi).$$

On se propose d'étudier l'opérateur linéarisé $J(\Phi)$.

L'opérateur $J(\Phi)$ est défini dans l'espace $\mathcal{L}^2(e^{-v^2} dv)$ des fonctions de carré sommable avec la fonction poids e^{-v^2} et il est symétrique pour le produit scalaire défini dans cet espace par la relation

$$(\Phi_1, \Phi_2) = \int e^{-v^2} \Phi_1 \Phi_2\, d\vec{v}.$$

Les fonctions sphériques constituent une suite de fonctions propres de l'opérateur [Jancel-Kahan ([2])]. Les valeurs propres sont indépendantes de m.

$$\Phi = \sum_{l,m} \Phi_{lm}(|\vec{v}|)\, v^l Y_{lm}(\theta, \varphi); \qquad J(\Phi) = \sum_{l,m} J_l(\Phi_{lm})\, v^l Y_{lm}(\theta, \varphi);$$

$$J_l(\Phi_{lm}) = 8\pi e^{-\omega^2}\Phi_{lm} + \frac{l\Phi_{lm}}{2\omega^2}\left(\frac{2}{\omega}\frac{\partial}{\partial\omega} + (l-1)\frac{\partial^2}{\partial\omega^2}\right)(e^{-\omega^2}\bigstar\,|\,\omega\,|)$$
$$+ \frac{e^{\omega^2}}{\omega}\frac{\partial e^{-\omega^2}\Phi_{lm}}{\partial\omega}\left(\frac{1}{\omega}\frac{\partial}{\partial\omega} + l\frac{\partial^2}{\partial\omega^2}\right)(e^{-\omega^2}\bigstar\,|\,\omega\,|) + \frac{e^{\omega^2}}{2}\frac{\partial^2 e^{-\omega^2}\Phi_{lm}}{\partial\omega^2}\frac{\partial^2(e^{-\omega^2}\bigstar\,|\,\omega\,|)}{\partial\omega^2}$$
$$- \frac{1}{\omega(4l^2-1)}\left\{(1-l)(l-2-2l\omega^2)\, I_{2l}^l \right.$$
$$+ \frac{(2l-1)(l+1)}{2l+3}(l-2\omega^2(l+2))\, I_{2l+2}^l$$
$$+ l(2\omega^2(l-1)-(l+1))\, J_1^l$$
$$\left. + \frac{(2l)-1)(l+2)}{2l+3}(l+3-2\omega^2(l+1))\, J_1^l\right\};$$

$$I_l^p = \frac{4\pi}{\omega^l}\int_0^\omega e^{-u^2}\Phi_p(u)\, u^{l+2}\, du; \qquad J_l^p = \frac{4\pi}{\omega^l}\int_0^\omega e^{-u^2}\Phi_p u^{l+2}\, du; \qquad \omega = \sqrt{\frac{M}{2kT}}\, v.$$

Des résultats semblables ont été donnés par Shkarofsky ([3]). On obtient une suite d'opérateurs $J_l(\Phi_{lm})$ associés aux divers ordres d'anisotropie du développement de Φ pour lesquels on cherche s'il existe des nombres λ_l^p et des fonctions Φ_l^p qui soient valeurs propres et fonctions propres, soit

$$J_l(\Phi_l^p) = \lambda_l^p \Phi_l^p.$$

L'équation intégrodifférentielle définissant λ_l^p et Φ_l^p est équivalente à un système différentiel linéaire homogène du premier ordre de six équations à six inconnues :

$$\frac{dY_l}{d\omega} = Y_l,$$
$$\frac{dY_l}{d\omega} = \left[(8\pi - \lambda_l^p)\,\alpha(\omega) + \frac{l\beta(\omega)}{\omega^2} - \frac{l(l-1)}{\omega^2}\right]X_l + (\beta(\omega) - 2l)\frac{Y_l}{\omega}$$
$$- \frac{\alpha(\omega)}{(4l^2-1)\omega}\left\{(1-l)(l-2-2l\omega^2)\, A_l + \frac{(2l-1)(l+1)}{2l+3}(l-2\omega^2(l+2))\, B_l\right.$$
$$+ l(2\omega^2(l-1)-(l+1))\, C$$
$$\left. + \frac{(2l-1)(l+2)}{2l+3}(l+3-2\omega^2(l+1))\, D\right\},$$

$$\frac{dA_l}{d\omega} = -\frac{2lA_l}{\omega} + 4\pi\omega^2 X_l,$$
$$\frac{dB_l}{d\omega} = -\frac{(2l+2)B_l}{\omega} + 4\pi\omega^2 X_l,$$
$$\frac{dC}{d\omega} = -\frac{C}{\omega} - 4\pi\omega^2 X_l,$$
$$\frac{dD}{d\omega} = \frac{D}{\omega} - 4\pi\omega^2 X_l;$$

$$A_l = I_{2l}; \qquad B_l = I_{2l+2}; \qquad C = J_1; \qquad D = J_{-1}; \qquad X_l = e^{-\omega^2}\Phi_l; \qquad Y_l = \frac{\partial\omega}{\partial} X_l;$$

$$\alpha(\omega) = -2e^{-\omega^2}\left[\frac{\partial^2}{\partial\omega^2}(e^{-\omega^2} \star |\omega|)\right]^{-1};$$

$$\beta(\omega) = -\frac{2}{\omega}\frac{\partial}{\partial\omega}(e^{-\omega^2} \star (\omega))\left[\frac{\partial^2}{\partial\omega^2}(e^{-\omega^2} \star |\omega|)\right]^{-1}.$$

De par leur définition les fonctions A_l, B_l, C, D satisfont aux conditions :

$$A_l\omega^{2l} \underset{\omega \to 0}{\longrightarrow} 0; \qquad B_l\omega^{2l+2} \underset{\omega \to 0}{\longrightarrow} 0; \qquad C\omega \underset{\omega \to \infty}{\longrightarrow} 0; \qquad \frac{D}{\omega} \underset{\omega \to \infty}{\longrightarrow} 0;$$

X_l devant avoir les propriétés d'une fonction de distribution doit satisfaire aux conditions :

$$X_l\omega^l \text{ définie} \quad \text{pour} \quad \omega = 0,$$
$$X_l\omega^l \to 0 \quad \text{pour} \quad \omega \to \infty.$$

Ces six conditions aux limites imposées au système permettront pour les premières anisotropies de déterminer par le calcul numérique les premières valeurs propres et fonctions associées.

(*) Séance du 8 février 1965.

(1) ROSENBLUTH, MAC DONALD et JUDD, *Phys. Rev.*, 107, 1957, p. 1.

(2) P. BERTRAND, JANCEL et KAHAN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4628.

(3) SHAROFSKY, *Canad. J. Phys.*, 41, 1963, p. 1753.

(*Institut d'Astrophysique*, 98 *bis*, *boul. Arago*, *Paris*, 14e.)

ELECTROTECHNIQUE. — *Réflecteur de type Van Atta.* Note (*) de MM. **Claude Pomot**, **Pierre Sermet**, **Jacques Munier** et Mme **Paule Munier**, transmise par M. Louis Néel.

Un réflecteur courbe dont chaque antenne élémentaire est reliée à un tronçon de ligne court-circuité possède deux foyers parfaits symétriques par rapport à l'axe de l'aérien. Les aberrations de focalisation pour tout foyer intermédiaire restent faibles permettant ainsi une exploration angulaire importante.

En 1959, Van Atta ([1]) proposait un modèle d'interconnexion des éléments d'un réseau linéaire d'antennes permettant de réémettre l'énergie reçue d'une direction donnée quelconque dans cette même direction. Par la suite, divers auteurs ([2]) ont étendu ce principe au cas de réseaux non linéaires et pour des directions de réémission différentes de la direction de réception.

Dans un esprit de généralisation, nous nous proposons de montrer que ce principe est applicable à la réalisation d'un réflecteur courbe possédant des propriétés focalisantes et dont chaque antenne élémentaire est reliée à un tronçon de ligne court-circuité, ce qui revient à la relier à elle-même par un tronçon de longueur double. Ce problème sera traité dans un espace à deux dimensions et avec l'approximation de l'optique géométrique.

Considérons la figure 1 où $P(X, Y)$ est un point de la courbe sur laquelle sont réparties les antennes élémentaires et soit $\Phi(Y)$ le déphasage introduit en P entre la réception et l'émission.

Pour que l'onde sphérique émise par une source ponctuelle placée en un foyer F_1 de coordonnées (F, α) se transforme après réflexion en une onde plane émergente dans la direction $(-\alpha)$, la relation suivante doit être satisfaite indépendamment de (X, Y) :

$$(1) \qquad \beta R + \Phi + \beta(Y \sin\alpha - X \cos\alpha) = \beta F + \Phi_0,$$

où β représente la constante de propagation dans l'air et R la distance F_1P, c'est-à-dire

$$(2) \qquad R^2 = (F\cos\alpha - X)^2 + (F\sin\alpha - Y)^2.$$

Nous avons deux fonctions $X(Y)$ et $\Phi(Y)$ à déterminer, α et F étant des paramètres. Nous pouvons donc écrire un second couple de relations semblables à (1) et (2), mais relatives à un second foyer $F_2(F, -\alpha)$ que nous prendrons symétrique de F_1 par rapport à l'axe OX. Ces relations seront identiques à (1) et (2) à condition de remplacer α par $(-\alpha)$.

Posons $X/F = x$, $Y/F = y$, $(\Phi - \Phi_0)/F = \varphi$, $\cos\alpha = a_0$, $\sin\alpha = b_0$; les relations (1) et (2) deviennent

$$(3) \qquad \frac{R^2}{F^2} = \left\{1 - \frac{\varphi}{\beta} + a_0 x - b_0 y\right\}^2 = 1 + x^2 + y^2 - 2a_0 x - 2b_0 y.$$

La relation (3) devant rester inchangée lorsqu'on remplace (α) par ($-\alpha$) c'est-à-dire y par ($-y$), nous pouvons la séparer en deux équations indépendantes : l'une contenant les puissances impaires de y, l'autre les puissances paires. Soit

$$\left(\frac{\varphi}{\beta}\right)^2 + a_0^2 x^2 + b_0^2 y^2 + 2\left(1 - \frac{\varphi}{\beta}\right) a_0 x - \frac{2\varphi}{\beta} = x^2 + y^2 - 2a_0 x, \tag{4}$$

$$2\left(1 - \frac{\varphi}{\beta}\right) b_0 y + 2a_0 b_0 xy = 2b_0 y, \tag{5}$$

ce qui conduit finalement à

$$x^2 - 2a_0 x + a_0^2 y^2 = 0; \tag{6}$$

$$\varphi = \beta a_0 x. \tag{7}$$

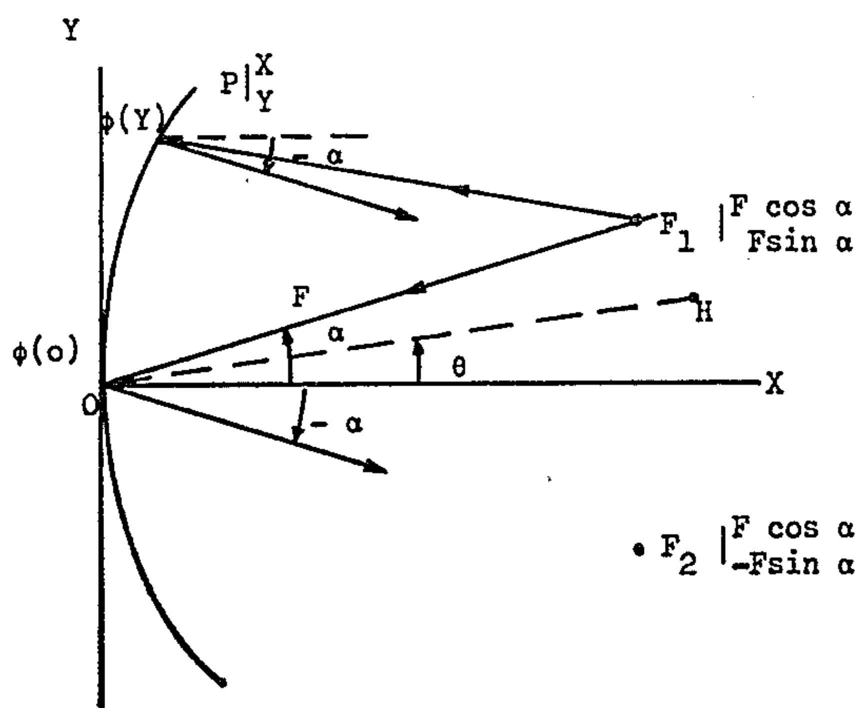


Fig. 1.

L'équation (6) représente l'équation de la face d'entrée du réflecteur et l'équation (7) le déphasage à introduire en chaque point.

Le focalisateur ainsi déterminé possède deux foyers parfaits correspondant aux directions $\pm\alpha$. Nous allons maintenant examiner quelle est l'aberration de focalisation pour les angles d'incidence autres que α et ($-\alpha$). Nous pouvons caractériser celle-ci par l'écart ΔL du trajet de propagation par rapport au trajet passant par l'origine.

Soit H le foyer de coordonnées (H, θ). Posons $H/F = h$, $\cos\theta = a$, $\sin\theta = b$. L'erreur de trajet ΔL peut être obtenue par les relations analogues à (1) et (2), soit

$$\Delta l = \frac{\Delta L}{F} = \{h^2 + x^2 + y^2 - 2ahx - 2bhy\}^{\frac{1}{2}} - h + \frac{\varphi}{\beta} - ax + by. \tag{8}$$

En explicitant, à partir de (6) et (7), x et φ en fonction de y, on peut montrer, en effectuant un développement limité pour $y \ll 1$, que

$$\Delta l \simeq \frac{y^2}{2h}\{a^2 + a_0 h(a_0 - 2a)\} + \frac{y^3 ab}{2h^2}(a - a_0 h)$$
$$+ \frac{y^4}{8h^3}\{a^2(5b^2 - 1) + 2haa_0(1 - 3b^2) + h^2 a_0^2 b^2 + h^3 a_0(a_0 - 2a)\} + \ldots \tag{9}$$

L'aberration de focalisation présentée ici est fonction de la position du foyer (h, θ) et de l'ouverture du réflecteur. Nous pouvons remarquer :

1° l'absence de terme du premier ordre qui entraînerait une déviation angulaire ;

2° un terme de second ordre nul pour $h = a^2/a_0(2a - a_0)$;

3° un terme du troisième ordre toujours nul sur l'axe de symétrie du réflecteur. Il peut être annulé quel que soit θ pour : $h = a/a_0$;

4° des termes d'ordre supérieur qui peuvent contribuer dans une large mesure à la dégradation du rayonnement pour de grands angles et des focalisateurs à courte focale.

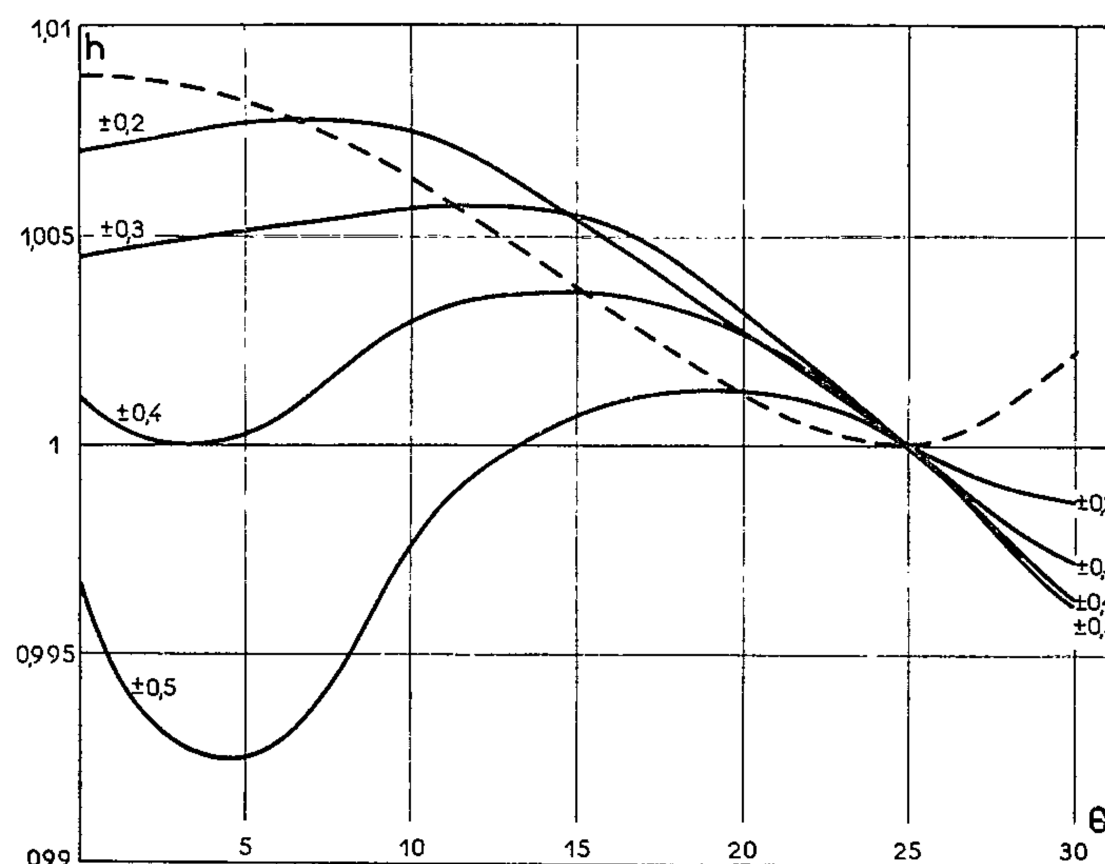


Fig. 2.

Ces résultats montrent qu'il ne peut y avoir plus de deux foyers parfaits. Partant de la relation (8), on arrive cependant à déterminer pour chaque valeur de θ, la valeur de h rendant minimale la fonction $\Delta l(y, x)$. Les résultats ainsi obtenus permettent le tracé des courbes en trait plein de la figure 2 pour une série d'ouvertures maximales du réflecteur ($y_{\max} = \pm 0,2$ à $\pm 0,5$). Sur cette figure est tracée en pointillés, à titre de comparaison, la courbe donnant les valeurs de $h(\theta)$ qui annuleraient seulement le terme de second ordre du développement (9).

On constate sur cette figure que les valeurs optimales de $h(\theta)$ sont très voisines de 1 quelle que soit l'ouverture $y_{\max}$ du réflecteur.

La figure 3 représente enfin les valeurs de Δl obtenues en fonction de y pour un réflecteur d'ouverture $y_{\max} = \pm 0,5$, pour des incidences variant de 0 à 30°. On voit que les aberrations sont négligeables sur tout l'arc focal pour θ compris entre $\pm 30°$.

Par ailleurs, les écarts de trajet et les dimensions du réflecteur rapportées à la longueur d'onde déterminent la largeur minimale du lobe principal du diagramme de rayonnement qu'on peut espérer. La largeur à demi-

puissance pour une ouverture rectangulaire illuminée suivant une loi en cosinus (lobes secondaires à 23 dB) est donnée par $\theta_{3dB} = 69^\circ (\lambda/D)$, où $D = 2Y_{max} \cos\theta$ est la valeur de la projection de l'ouverture sur le plan d'onde pour la direction θ et λ la longueur d'onde.

D'autre part, l'erreur admissible pour qu'il n'y ait pas détérioration du diagramme est donnée par $(\Delta L)_{max} = \pm \lambda/8$.

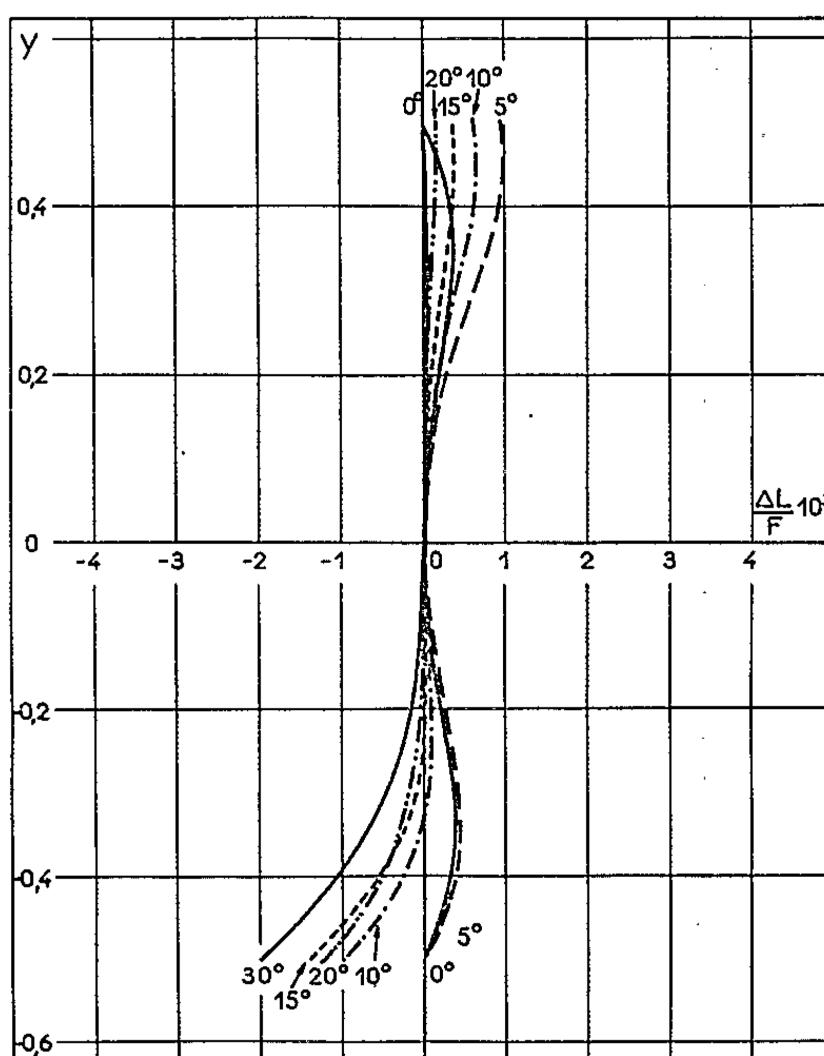


Fig. 3.

D'où il résulte que $(\theta_{3dB})_{min} = [(\Delta l)_{max}/y_{max} \cos\theta]\ 276^\circ$.

Pour un réflecteur dont les données de calcul sont : $\alpha = \pm 25,^\circ$ $y_{max} = \pm 0,5$, la figure 3 donne $(\Delta l)_{max} < 10^{-3}$. On peut donc obtenir une largeur du lobe principal à demi-puissance inférieure à 1°, pour un balayage angulaire de 60° ($\theta = \pm 30^\circ$), dans les conditions optimales.

(*) Séance du 1er février 1965.

(1) L. C. Van Atta, *Electromagnetic reflector*, U. S. Patent n° 2.908.000, Serial n° 514.040, octobre 1959.

(2) L. H. Bauer, *Proc. Inst. Radio Engrs*, 49, 1961, p. 634.

(3) D. E. N. Davies, *Proc. Inst. Radio Engrs*, 110, n° 3, 1963, p. 507.

(Laboratoires de l'École des Ingénieurs Électroniciens, rue des Martyrs, Grenoble, Isère.)

PHYSIQUE ATOMIQUE. — *Mesure de la durée de vie du niveau 7^3S_1 du mercure.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Barrat**, **Jean-Louis Cojan** et **Yves Lecluse**, présentée par M. Alfred Kastler.

Les auteurs mesurent la durée de vie du niveau 7^3S_1 en mesurant, dans la vapeur de mercure pure, la dépolarisation magnétique (effet Hanle) des trois raies du triplet visible issues de ce niveau. Le résultat est $\tau = (0{,}81 \pm 0{,}02).10^{-8}$ s.

Introduction. — L'excitation par échelons de la vapeur de mercure permet de porter les atomes de mercure de l'état fondamental 6^1S_0 à l'état excité 7^3S_1 par absorption successive des raies 2 537 Å ($6^1S_0 - 6^3P_1$) et 4 358 Å ($6^3P_1 - 7^3S_1$). Les atomes 7^3S_1 réémettent alors l'une des raies du triplet visible : raie violette 4 047 Å ($6^3P_0 - 7^3S_1$); raie bleue 4 358 Å ($6^3P_1 - 7^3S_1$); raie verte 5 461 Å ($6^3P_2 - 7^3S_1$) (*fig.* 1). Les signaux de fluorescence émis sur ces trois raies sont fortement accrus par l'introduction d'azote dans la cellule de résonance : par collisions contre les molécules d'azote, les atomes excités dans l'état 6^3P_1 passent dans l'état métastable 6^3P_0; la concentration de la vapeur en atomes métastables 6^3P_0 devient alors importante. Le nombre d'atomes portés au niveau excité 7^3S_1 par absorption de la raie 4 047 Å ($6^3P_0 - 7^3S_1$) est considérablement accru; c'est donc en général en utilisant ce processus d'excitation que divers auteurs [(1), (2), (3)], ont étudié les propriétés du niveau 7^3S_1 et mesuré en particulier sa durée de vie. Il est intéressant de reprendre ces mesures en opérant en l'absence d'azote, pour éviter toute perturbation du niveau 7^3S_1 par collisions contre les molécules d'azote et tout allongement de sa durée de vie apparente que pourrait produire la diffusion multiple dans la cuve à résonance de la raie 4 047 Å en présence d'une forte quantité d'atomes métastables 6^3P_0.

Dispositif expérimental (*fig.* 3). — Une cuve cubique C en quartz fondu, remplie par distillation sous vide de mercure enrichi à 92 % en isotope ^{202}Hg, est placée dans le champ magnétique statique $\vec{H}_0$ créé par deux bobines sans fer B_1, B_2 de 60 cm de diamètre placées en position de Helmholtz. $\vec{H}_0$ est parallèle à la composante horizontale du champ magnétique terrestre, dont la composante verticale est compensée à l'emplacement de la cuve à l'aide de deux bobines B'_1, B'_2, de 20 cm de diamètre. L'excitation primaire (2 537 Å) qui porte les atomes au niveau 6^3P_1, est fournie par deux lampes à vapeur de mercure naturel L_1, L_2, très brillantes. Les faisceaux lumineux ultraviolets se propagent dans la direction du champ magnétique $\vec{H}_0$ (excitation $\sigma_+ + \sigma_-$ incohérente). Entre les sources L_1 et L_2 et la cuve C sont interposés des filtres qui éliminent

du faisceau lumineux les raies du triplet visible (cuves plates contenant une solution concentrée de sulfate de cobalt et de sulfate de nickel). Les atomes de mercure sont ainsi portés dans les sous-niveaux Zeeman $m = \pm 1$ du niveau $6\,^3P_1$; la pression de vapeur du mercure ^{202}Hg étant sensiblement la pression de vapeur saturante à 20°C environ, la diffusion multiple de la raie 2 537 Å dans la cuve C a pour effet de dépolariser notablement le niveau $6\,^3P_1$ et d'en peupler presque également les sous-niveaux Zeeman : $m = 1, 0, -1$.

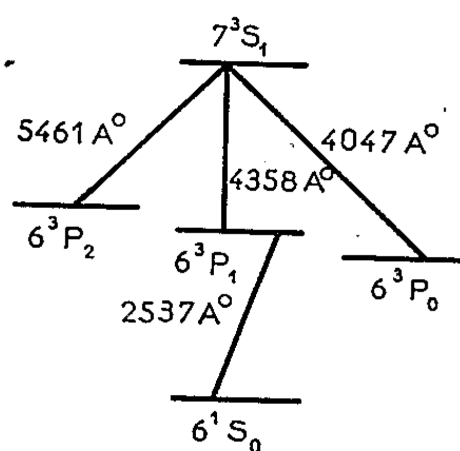


Fig. 1.

Une troisième source lumineuse à vapeur de mercure naturel envoie sur C un faisceau lumineux perpendiculaire à $\vec{H}_0$ dans lequel on filtre la raie bleue 4 358 Å ($6\,^3P_1 - 7\,^3S_1$) qu'on polarise avec un vecteur électrique perpendiculaire à $\vec{H}_0$ (polarisation $\sigma_+ + \sigma_-$ cohérente). On introduit ainsi de la cohérence hertzienne ([4]) dans le peuplement des sous-niveaux Zeeman $m = \pm 1$ de l'état $7\,^3S_1$ par absorption de la raie bleue par les atomes du sous-niveau Zeeman $m = 0$ de l'état $6\,^3P_1$. Cette cohérence

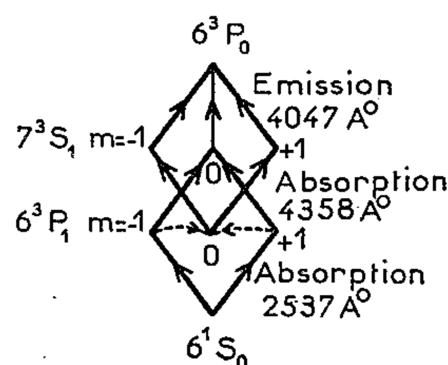


Fig. 2.

se maintient pendant la durée de vie τ de l'état $7\,^3S_1$, en champ magnétique nul, mais est détruite par un champ magnétique $\vec{H}_0$ suffisamment intense [effet Hanle, aussi appelé dépolarisation magnétique ou croisement de niveau en champ nul ([5])]. Il en résulte une variation du flux lumineux de fluorescence réémis avec la polarisation σ (direction de propagation et vecteur électrique perpendiculaires à $\vec{H}_0$) sur l'une des raies 4 047, 4 358 ou 5 461 Å. La figure 2 illustre le cas de l'observation sur la raie 4 047 Å. Cette variation est proportionnelle ([5]) à $1/[1 + (2\omega\tau)^2]$, où $\omega/2\pi$ est la

fréquence de Larmor dans l'état 7^3S_1 au champ magnétique H_0. La mesure de la variation de ce flux lumineux en fonction de H_0 permet donc la détermination de τ. On l'effectue à l'aide d'un photomultiplicateur muni des filtres appropriés. Le rapport signal sur bruit obtenu atteint 100 sur la raie 4 047 Å, 10 sur la raie 4 358 Å et reste de l'ordre de l'unité sur la raie 5 461 Å. Ces ordres de grandeurs relatifs sont d'ailleurs prévisibles théoriquement, de même que le signe de la variation de flux lumineux.

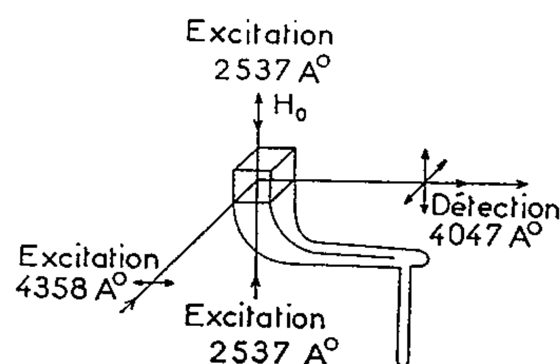


Fig. 3.

Le champ magnétique H_0 a été étalonné à l'aide d'une résonance magnétique sur le niveau 6^3P_1. On observe alors la résonance optique de 2 537 Å. Le champ de radiofréquence est fourni par deux bobines placées autour de la cuve C, alimentées par un émetteur piloté par quartz.

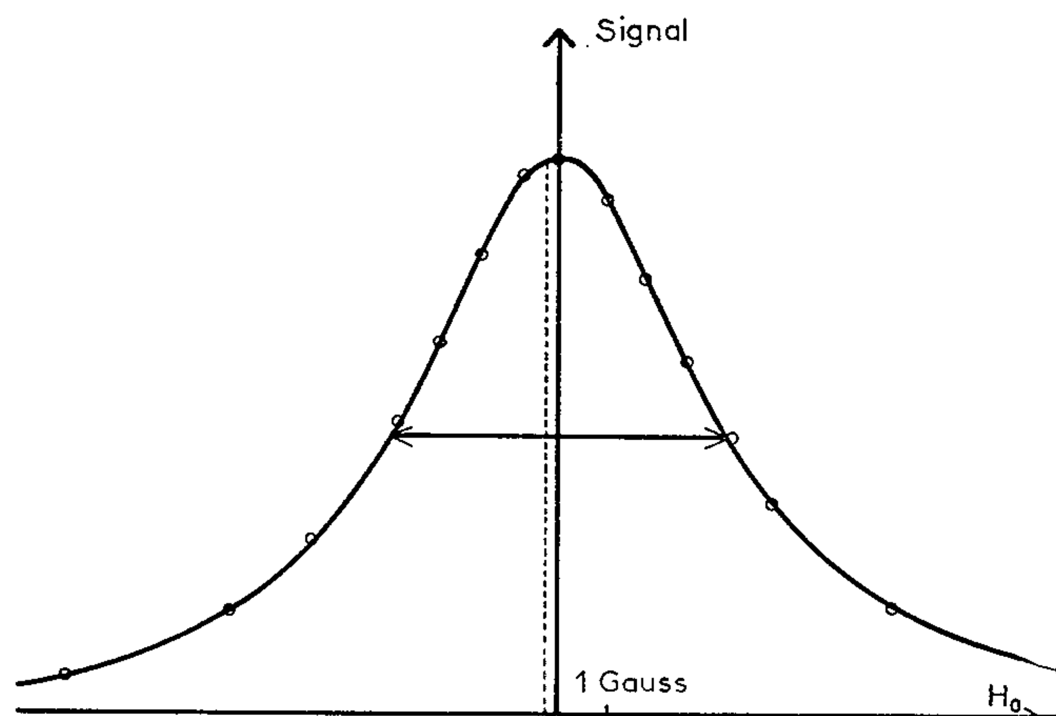


Fig. 4.

Résultats. — La largeur des courbes de dépolarisation magnétique obtenues (*fig.* 4) conduit à $\tau = (0{,}81 \pm 0{,}02) \cdot 10^{-8}$ s. L'erreur provient presque exclusivement de l'imprécision de la mesure de cette largeur. Aux erreurs de mesure près (qui sont considérables si l'on détecte la dépolarisation magnétique sur la raie 5 461 Å), la largeur est la même quelle que soit la raie de fluorescence observée. La largeur est également indépendante de la pression de vapeur du mercure lorsque la température de la goutte de mercure qui fixe la pression de vapeur saturante varie de 20 à 14°C. Il n'existe donc pas d'effet d'emprisonnement des rayon-

nements du triplet visible $7\,^3S_1 - 6\,^3P_{0,1,2}$. dans ce domaine de pression de vapeur; ce résultat est en bon accord avec ceux obtenus par d'autres auteurs [(1), (2), (3)] qui opéraient en présence d'azote (6).

(*) Séance du 8 février 1965.

(1) A. Kastler, *Thèse*, Paris, 1936; *Ann. Phys.*, 6, 1936, p. 663.

(2) J. Brossel et C. Julienne, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2117.

(3) I. I. Agarbiceanu, J. M. Popescu, I. Cucurezeanu et V. Vasiliu, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2264.

(4) C. Cohen-Tannoudji, *Thèse*, Paris, 1962; *Ann. Phys.*, 7, 1962, p. 423 et 469.

(5) P. A. Franken, *Phys. Rev.*, 121, 1961, p. 508.

(6) Pendant la durée de ce travail, B. Kibble et S. Pancharatnam nous ont communiqué qu'ils avaient entrepris la même mesure au Clarendon Laboratory à Oxford. Leur résultat ($\tau = 0{,}74 \cdot 10^{-8}$ s) est en bon accord avec le nôtre.

(*Laboratoire d'Optique*
de la Faculté des Sciences de Caen, Calvados.)

OPTIQUE MOLÉCULAIRE. — *Contribution à l'étude de l'état triplet des colorants : spectres d'absorption dans le domaine des grandes longueurs d'onde, rouge et proche infrarouge.* Note (*) de MM. **Robert Lochet** et **Guy Nouchi**, transmise par M. Auguste Rousset.

On décrit un montage à double faisceau permettant d'enregistrer directement les spectres d'absorption des molécules de colorants portées dans l'état triplet. Neuf colorants ont été étudiés; on rapporte les longueurs d'onde et les intensités relatives des bandes d'absorption $T^* \leftarrow T$ observées entre 550 et 1800 mμ.

Lorsque des solutions vitreuses étendues de la plupart des colorants, refroidies à 77°K, sont éclairées intensément par des radiations correspondant à leurs bandes d'absorption $S^* \leftarrow S$, par suite de la conversion interne $S^* \rightarrow T$ et de la longue durée de vie dans l'état triplet le plus bas on peut accumuler jusqu'à 80 % des molécules dans cet état.

Si l'on excite ces molécules par la bande d'absorption permise $T^* \leftarrow T$, qu'on trouve généralement dans le visible, on peut attendre une émission de fluorescence correspondant à la transition inverse $T^* \rightarrow T$, caractéristique de l'état triplet [1]. L'absence dans le domaine visible de cette fluorescence par échelon ne peut s'expliquer que par l'existence de niveaux triplets excités dont l'énergie est plus faible que celle du niveau T^* qu'on atteint avec la bande d'absorption visible. Il nous a donc paru intéressant d'effectuer une étude systématique, dans la région des grandes longueurs d'onde rouge et proche infrarouge, des spectres d'absorption des molécules de colorants dans leur état triplet.

Principe du montage. — Nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur Perkin-Elmer 4000 A, qui grâce à l'emploi de cellules au sulfure de plomb permet d'effectuer des mesures d'absorption dans le domaine 550-2800 mμ. Il suffisait d'y adapter un dispositif permettant d'une part de refroidir les deux échantillons placés sur les faisceaux de mesure et de référence et d'autre part d'irradier convenablement l'un d'eux pour y porter la quasi-totalité des molécules de colorants dans l'état T (*fig.* 1).

Ce dispositif additionnel n'affecte que la partie accessible de l'appareil, à savoir les chambres à échantillons, supérieure A et inférieure B. Aux deux supports de cellule habituels, on substitue deux vases Dewar (14) munis de fenêtres diamétrales. A l'intérieur de chacun d'eux, est placé un échantillon (15) qui se présente sous la forme d'une lame inclinée de 45° sur les axes horizontaux des deux faisceaux de mesure. Grâce à une lampe à vapeur de mercure SP 500 (2) et à un condenseur en quartz (6) on irradie l'échantillon de la chambre supérieure A. Rappelons que dans le spectromètre, avant leur traversée des chambres, les faisceaux sont déjà découpés par un obturateur synchrone (12). C'est après les échantillons mais avant

les détecteurs (13) que nous avons placé un biobturateur (10) en phase avec celui du spectromètre : son rôle est de masquer les récepteurs pendant l'obturation des faisceaux de mesure. Pendant ce temps on irradie l'échantillon supérieur à travers un secteur tournant (4) calé, comme le biobturateur, sur l'arbre (3) du moteur synchrone (1) : dans ces conditions, on met les récepteurs à l'abri de la lumière parasite pendant l'irradiation.

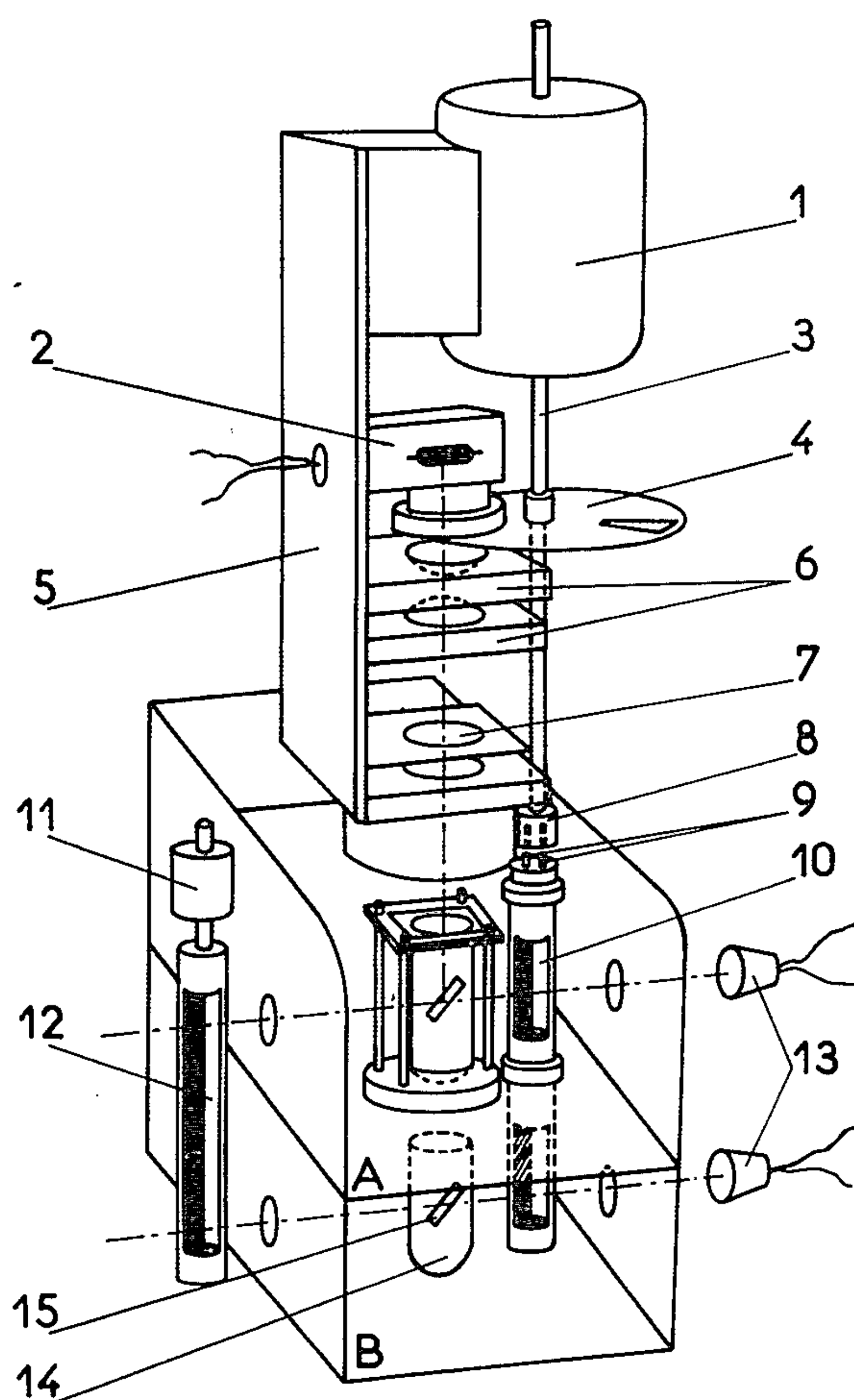


Fig. 1

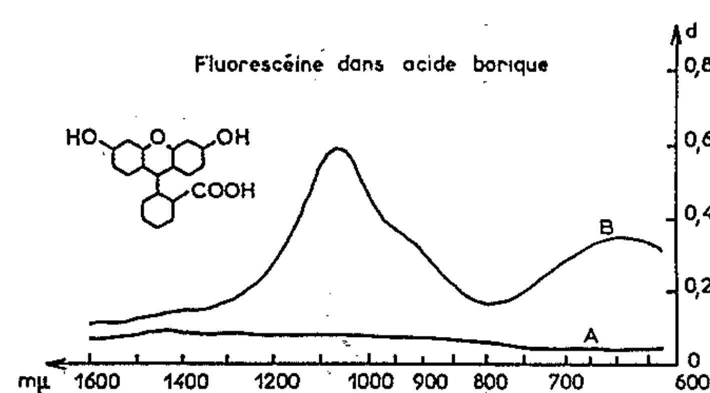


Fig. 2

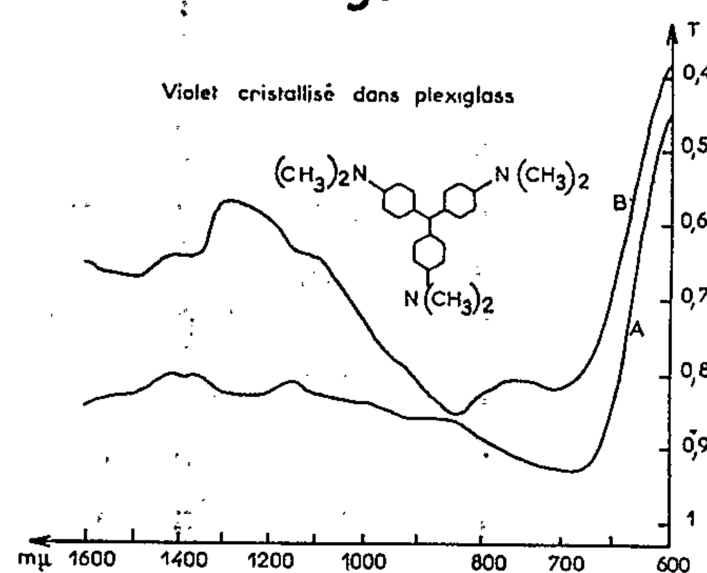


Fig. 3

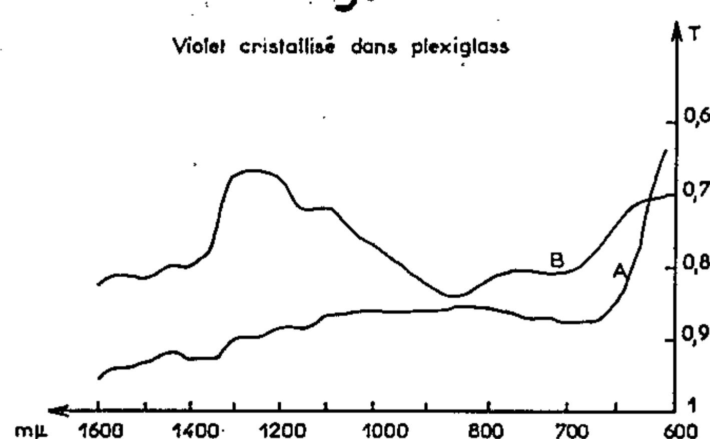


Fig. 4

Par contre, à cause de sa longue durée de vie, plusieurs secondes, une phosphorescence éventuelle de l'échantillon peut agir sur le récepteur supérieur; comme pour de nombreux colorants cette phosphorescence se trouve dans le domaine visible et où les cellules au sulfure de plomb sont peu sensibles, nous n'avons pratiquement pas été gênés dans nos mesures d'absorption.

Technique expérimentale et résultats. — L'échantillon à étudier (E), et l'échantillon témoin (R) étant refroidis, un premier spectre A est enregistré. On enregistre ensuite un second spectre B, pendant que

l'échantillon (E) est irradié. Puis on vérifie qu'en supprimant l'irradiation on obtient de nouveau le spectre A. Le phénomène étant réversible, on peut attribuer les bandes nouvelles du spectre B à des transitions entre l'état triplet le plus bas et des états excités de même multiplicité.

TABLEAU I.

Fluorescéine (P) : 1660 f, 1080 F, 940 f, 790 f, 740 f, 635 m, 550 à 510 f.
Fluorescéine (Ac. B) : 1060 F, 920 f, 650 m.
Fluorescéine (L) : 1100 F, 960 f, 660 m.
Fluorescéine (É-É) 2 : 1140 F, 920 f, 620 m.
Orangé d'acridine (P) : 1210 F, 1100 mF, 1020 m, 650 f.
Orangé d'acridine (É-É) 3 : 1265 F, 1050 m, 910 f, 650 f.
Jaune d'acridine (Ac. B) : 1000 mF, 620 f.
Trypaflavine (P) : 1300 f, 1190 f, 1080 mF, 940 f, 800 f, 650 f.
Benzoflavine (P) : 1300 mF, 1210 f, 1100 mF, 930 f, 800 f, 750 mF.
Thioflavine (P) : 1650 f, 1300 mF, 1200 f, 1100 mF, 950 f, 750 mF.
Auramine (P) : 1300 f, 1200 f, 1090 f, 700 mF.
Vert malachite (P) : 780 f.
Violet de méthyle (P) : 1290 F, 1200 mF, 1100 mF, 770 f, 665 mF, 640 mF, 620 mF.
Violet cristallisé (P) : 1280 F, 1210 F, 1100 mF, 750 f, 640 mF, 620 mF.

On trouvera dans le tableau I, les longueurs d'onde des bandes d'absorption que nous avons mesurées sur un certain nombre de solutions de colorants dans différents solvants. Les solvants sont indiqués entre parenthèses de la façon suivante : P, plexiglass; Ac. B, acide borique; L, lucite; É-É, éther-éthanol acidifié. Les longueurs d'onde sont données en millimicrons; les forces relatives des bandes sont indiquées comme il suit : F, forte; mF, moyennement forte; m, moyenne; f, faible. Nous avons rapporté les résultats de Zanker et Miethke [(2), (3)], relatifs à la fluorescéine et à l'orangé d'acridine en solution dans le mélange éther-éthanol acidifié par ClH.

On constate d'une façon générale que les principales bandes d'absorption $T^* \leftarrow T$ se trouvent dans le proche infrarouge et qu'elles sont plus intenses que celles déjà connues dans le visible.

Nous donnons à titre d'exemples (*fig.* 2, 3 et 4) les spectres d'absorption $T^* \leftarrow T$ de la fluorescéine et du violet cristallisé. Les spectres de la figure 2 se rapportent à un échantillon (E) de fluorescéine dans l'acide borique, d'épaisseur 1 mm et de concentration 3.10^{-4} mole par litre de verre; les deux échantillons (R) et (E) sont identiques. Après avoir vérifié que sous l'effet de l'illumination, 75 % des molécules sont passées à l'état triplet, nous avons calculé le coefficient d'extinction moléculaire ε_T de la bande en 1060 mμ et nous l'avons trouvé égal à 17 000. Cette valeur en bon accord avec celle obtenue par Zanker et Miethke, montre qu'il s'agit d'une transition entre états de même multiplicité ce qui justifie la notation $T^* \leftarrow T$.

Les spectres des figures 3 et 4 se rapportent à un même échantillon (E) de violet cristallisé en solution dans le plexiglass d'épaisseur 0,5 mm et

de concentration $1,5.10^{-3}$ m/l. Pour les spectres de la figure 3 l'échantillon témoin (R) est du plexiglass, pour les spectres de la figure 4 l'échantillon témoin (E′) est une solution de violet cristallisé de même concentration que celle de l'échantillon (E), mais dont l'épaisseur a été réduite pour que sa densité optique au maximum d'absorption $S^* \leftarrow S$ (597 mμ) soit très voisine de celle de l'échantillon (E) irradié. Dans ces conditions, les bandes du spectre B (*fig.* 4) sont dues uniquement aux transitions $T^* \leftarrow T$ car les bandes $S^* \leftarrow S$ disparaissent. C'est pourquoi on retrouve sur la figure 4 les bandes $T^* \leftarrow T$ à 620 et 640 mμ (4) qui n'apparaissaient pas dans le spectre B de la figure 3, à cause de la proximité de la forte bande $S^* \leftarrow S$ (597 mμ). Pour la forte bande en 1280 mμ nous avons trouvé pour le coefficient d'extinction moléculaire ε_T la valeur 2.10^4.

(*) Séance du 8 février 1965.

(1) G. N. Lewis et M. Kasha, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 2100.

(2) V. Zanker et E. Miethke, *Z. Natürforschung*, 12 *a*, 1957, p. 385.

(3) V. Zanker et E. Miethke, *Z. Phys. Chim. Frankfurt*, 12, 1957, p. 13.

(4) E. Laffitte et G. Nouchi, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2746.

(*Laboratoire d'Optique moléculaire*
de la Faculté des Sciences de Bordeaux,
351, *cours de la Libération, Talence, Gironde*.)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Sur la luminescence de l'azote excitée par choc de particules accélérées sous* 500 keV. Note (*) de MM. **Maurice Dufay**, **Michel Druetta** et Mme **Michèle Eidelsberg**, présentée par M. Jean Dufay.

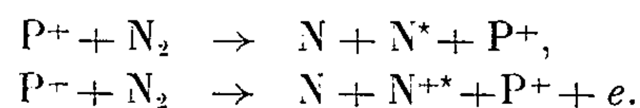
Étude de la luminescence de l'air et de l'azote pur bombardés par des ions (protons, deutons, ions H_2^+) d'énergie 500 keV, entre les pressions 0,1 μ et 1 mm de mercure.

La structure de rotation des bandes de $N_2^+(B^2\Sigma_u^+ \to X^2\Sigma_g^+)$ conduit à une température de 730°K. Les bandes du 1er et du 2e système positif de $N_2(B^3\Pi_g \to A^3\Sigma_u^+$, $C^3\Pi_u \to B^3\Pi_g)$ sont émises essentiellement, comme celles de N_2^+, sur le trajet suivi par les particules, mais leur intensité croît beaucoup plus vite avec la pression. Les bandes de Meinel, bien visibles à basse pression (15 μ de mercure), ne sont plus observées à 200 μ. Leur structure indique aussi une température de rotation élevée. Enfin, les raies permises de N I et N II sont nombreuses même à basse pression et leur intensité ne semble croître que lentement avec celle-ci.

L'étude spectroscopique de la luminescence de l'air et de l'azote soumis à un bombardement d'ions — protons, deutons ou ions H_2^+ — est faite avec le dispositif expérimental décrit dans une Note précédente ([1]). L'énergie des particules issues de l'accélérateur est de 500 keV. La pression de la cible gazeuse est réglée à des valeurs comprises entre 0,1 μ et 1 mm de mercure.

Aucune différence sensible n'apparaît sur des spectres de l'azote obtenus avec des particules différentes, la luminescence étant seulement moins intense lorsque le gaz est excité par des protons que lorsqu'il s'agit de deutons ou d'ions H_2^+. Avec l'air, on observe en plus les émissions de O I, O II et O_2^+, précédemment décrites ([1]), mais celles-ci sont bien moins intenses que celles attribuables à l'azote. Aucune raie de l'hydrogène n'a été observée.

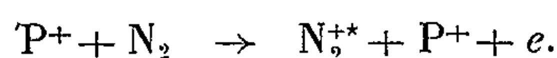
Ce sont naturellement les systèmes de bandes de la molécule d'azote neutre ou ionisée qui prédominent sur les spectres, mais sur ceux-ci apparaissent également de nombreuses raies atomiques permises de N I et N II, dont l'excitation doit être due aux mécanismes suivants :



$$P^+ + N_2 \to N + N^* + P^+,$$
$$P^+ + N_2 \to N + N^{+*} + P^+ + e.$$

Les raies observées sont dans le rouge et le proche infrarouge, les multiplets [1], [2] et [8] de N I. Le multiplet [1] superposé à la bande 2-0 de $N_2\,(B^3\Pi_g \to A^3\Sigma_u^+)$ est très intense et bien visible sur le contour de la bande. Vers les plus courtes longueurs d'ondes, on caractérise notamment les multiplets [6] et [10] de N I [3], [4], [5], [6], [12], [19], [39], [40], [42], [52], [55] et [59] de N II. Ces dernières raies sont faibles vis-à-vis des bandes de N_2^+ voisines, ce qui explique que leur présence ait échappé à de nombreux expérimentateurs ([2]). Elles ont été observées même à basse pression (1 μ de mercure) et leur intensité ne semble croître qu'assez lentement lorsque la pression de la cible gazeuse augmente.

Étant donnée la forte énergie des particules incidentes, c'est un mécanisme d'excitation directe sans transfert de charge qui doit être invoqué pour expliquer la présence des bandes du premier système négatif de N_2^+ $(B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+)$:



$$P^+ + N_2 \rightarrow N_2^{+*} + P^+ + e.$$

Ce système de bandes, prépondérant entre 3 500 et 5 000 Å, apparaît dans toutes les conditions expérimentales, depuis les pressions les plus basses étudiées (0,1 μ de mercure) et son intensité augmente régulièrement en même temps que la pression. Les bandes sont émises essentiellement sur le canal de quelques millimètres de diamètre suivi par les particules primaires (*pl.*, *fig.* 1), les plus intenses étant encore visibles à quelques centimètres de l'axe.

La dispersion étant suffisante pour séparer les différentes raies des branches R (*pl.*, *fig.* 5), il est possible de mesurer avec précision la température de rotation. Celle-ci a été trouvée égale à 730°K et ne varie ni avec la pression, ni avec la nature des ions incidents. Ce résultat qui précise des mesures antérieures ([3]) montre manifestement que la distribution de rotation du niveau $X_2\Sigma_g^+$ est fortement perturbée par les chocs et que l'équilibre thermique n'est pas atteint. Il est à noter, en outre, que la température trouvée est de l'ordre de celle habituellement mesurée dans les spectres d'aurores « rouges » de type A.

Comme il a déjà été remarqué, l'intensité des bandes du premier système positif $(B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+)$ et du deuxième système positif $(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g)$ de la molécule neutre croît beaucoup plus vite avec la pression que celle des bandes de N_2^+ $(B_2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+)$. Entre 5 500 et 9 000 Å le premier système positif, peu intense à la pression de 15 μ de mercure, est bien développé à 200 μ. Avec la dispersion utilisée, ses bandes présentent trois maximums caractéristiques et ont une répartition d'intensité semblable à celle observée avec les spectres de décharges. De même, les bandes de N_2 2*p*, invisibles à la pression de 1 μ de mercure, deviennent presque aussi intenses que celles de N_2^+ à 500 μ. Ce comportement doit être expliqué

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Région 3 300-5 000 Å. Air. Deutons. Pression 1 mm de mercure.
Fig. 2. — Région 3 300-5 000 Å. Air. Protons. Pression 300 μ de mercure.
Fig. 3. — Région 3 300-5 000 Å. Air. Protons. Pression 30 μ de mercure.
Fig. 4. — Région 3 300-5 000 Å. Air. Protons. Pression 2 μ de mercure.
Fig. 5. — Bandes 0-0 et 0-1 de N_2^+. Air. Ions H_2^+. Pression 0,5 μ de mercure.
Fig. 6. — Région 5 000-6 000 Å (2e ordre). Air. Ions H_2^+. Pression 200 μ de mercure.
Fig. 7. — Région 5 000-7 000 Å (1er ordre). Air (*à gauche*) et azote (*à droite*). Ions H_2^+. Pression 200 μ de mercure.
Fig. 8. — Région 7 000-9 000 Å. Azote. Ions H_2^+. Pression 200 μ de mercure.
Fig. 9. — Région 7 000-9 000 Å. Azote. Ions H_2^+. Pression 15 μ de mercure.

par un mécanisme d'excitation indirecte, faisant intervenir le choc d'électrons ou de molécules neutres. Mais contrairement aux expériences de Fan ([4]), les photographies obtenues (*pl.*, *fig.* 1) montrent que les bandes de $N_2\,2p$ sont, comme celles de $N_2^+\,1n$, émises principalement sur l'axe de la chambre d'observation. Les électrons secondaires intervenant sont donc ceux produits dans le canal des particules primaires.

Dans le proche infrarouge, les bandes ($A^2\Pi_g \rightarrow X^2\Sigma_g^+$) de N_2^+ découvertes par Meinel dans les spectres d'aurores ont été observées par Fan ([4]) dans la luminescence de l'air excité par des protons, à des pressions ne dépassant pas 10 μ de mercure; les variations du rapport de leur intensité à celle des bandes de $N_2^+(B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma)$ avaient été reliées à l'énergie des particules incidentes. Sur nos spectres les bandes de Meinel n'apparaissent que si la pression du gaz (azote ou air) est faible. A 15 μ de mercure, les deux bandes 2-0 et 3-1 sont bien visibles et plus intenses que les bandes de $N_2\,1p$ voisines, tandis qu'elles n'apparaissent plus à la pression de 200 μ (*pl.*, *fig.* 8 et 9). Pour une dispersion de 70 Å/mm et une largeur de fente équivalent à 5 Å sur le spectre, les deux bandes de Meinel observées présentent trois maximums marqués, d'intensités sensiblement égales, correspondant aux branches R_2, R_1 et Q_1. Un tel profil doit correspondre, d'après l'étude de Mathews et Wallace ([5]), à une température de rotation élevée, du même ordre que celle trouvée pour les bandes $B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$ de N_2^+.

Bien que les bandes de Meinel de N_2^+ aient été observées dans le spectre d'une aurore de basse latitude, donc à haute altitude ([6]), il ne semble pas établi jusqu'ici que ces bandes ne soient observées que dans les régions élevées de l'atmosphère. Il serait intéressant d'étudier la variation de leur intensité et celle des bandes du premier système positif de N_2 avec l'altitude des aurores polaires.

(*) Séance du 8 février 1965.

([1]) M. Dufay, M. Druetta et M. Eidelsberg, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1123.
([2]) R. W. Nichols, E. M. Reeves et D. A. Bromley, *Proc. Phys. Soc. Amer.*, 74, 1959, p. 87.
([3]) L. M. Branscomb, R. J. Shalek et T. W. Bonner, *Trans. Amer. Geophys. Union*, 35, 1954, p. 107.
([4]) C. Y. Fan, *Phys. Rev.*, 103, 1956, p. 1740.
([5]) W. G. Mathews et L. Wallace, *J. Atm. Terr. Phys.*, 20, 1961, p. 1.
([6]) M. Dufay et G. Moreau, *Ann. Géophys.*, 13, 1957, p. 153.

(*Institut de Physique nucléaire et Laboratoire de Physique de l'Atmosphère, Faculté des Sciences*, 18, *quai Claude Bernard, Lyon, Rhône.*)

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Étude, par pompage optique, des paramètres caractérisant l'adsorption physique d'atomes de rubidium sur des parois paraffinées.* Note (*) de Mmes **Josette Vidal-Couret** et **Marie-Anne Bouchiat** et MM. **Jamil Nasser** et **Jean Brossel**, présentée par M. Alfred Kastler.

L'influence du champ magnétique statique sur la relaxation de rubidium sur des enduits de paraffine a été étudiée théoriquement et expérimentalement. Ceci permet de confirmer l'origine physique de la désorientation : elle est due à deux interactions non corrélées dont les temps de corrélation et l'importance relative sont déterminés.

De nombreuses caractéristiques de la relaxation d'atomes de rubidium orientés par pompage optique, lors de collisions sur des parois recouvertes d'enduits de paraffines saturées ont été décrites dans des Notes précédentes [(1), (2)]. L'interaction responsable de la désorientation des spins $\vec{S}$ de l'atome de rubidium est de type magnétique *faible* $\mathcal{H}_1(t) = \gamma_S \vec{S}.\vec{H}(t)$ entre le moment porté par $\vec{S}$ et les champs magnétiques aléatoires $\vec{H}(t)$ régnant au niveau de la paroi. Ces champs $\vec{H}(t)$ ont de nombreuses origines physiques possibles. Dans le cas présent, $\vec{H}(t)$ est créé, au moins en partie, par les moments nucléaires portés par les spins $\vec{K}$ des protons ou des deutons des molécules de l'enduit. Mais une deuxième interaction indépendante des spins $\vec{K}$ est simultanément présente. C'est sans doute l'interaction « spin-orbite » $\vec{S}.\vec{N}$ (3) induite par le mouvement relatif des atomes lors de la collision.

Une étude théorique détaillée de la relaxation sous l'effet de $\mathcal{H}_1(t)$ a été publiée d'autre part (4). Elle concerne le cas d'un spin $\vec{S}$, couplé au spin nucléaire $\vec{I}$ de l'alcalin par l'interaction $a\,\vec{I}.\vec{S}$. Elle a permis d'exprimer, pour une valeur quelconque du champ statique H_0, les constantes de temps d'évolution des diverses observables en fonction des paramètres caractérisant l'atome (I, a), la paroi $[h$, valeur quadratique moyenne de $\vec{H}(t)]$ et les mouvements de l'atome sur cette dernière [temps d'adsorption, τ_s, temps de corrélation, τ_c, de $\mathcal{H}_1(t)$]. Le calcul théorique a été étendu au cas *où deux interactions* du type précédent et *non corrélées* sont simultanément présentes.

L'étude théorique précédente suggère deux méthodes indépendantes pour déterminer τ_c et h pour chacune des deux interactions présentes.

La première (5) consiste à mesurer, à une valeur déterminée de H_0 — par exemple $H_0 \sim 0$ — les temps de relaxation de diverses obser-

vables $(\langle S_z \rangle, \langle \vec{S}.\vec{I} \rangle, \ldots)$ pour les deux isotopes de rubidium (pour lesquels I et a sont différents) et sur deux types d'enduits [hydrogénés H et deutérés D (K et μ_K changent)]. On admet que la qualité des enduits est assez reproductible pour que τ_c ne change pas de l'un à l'autre. On obtient assez d'équations indépendantes pour déterminer τ_{c_1}, τ_{c_2}, h_1, h_2.

Le but de la présente Note est de décrire la deuxième méthode. Elle *consiste à étudier l'influence de* H_0 *sur la relaxation d'une observable*

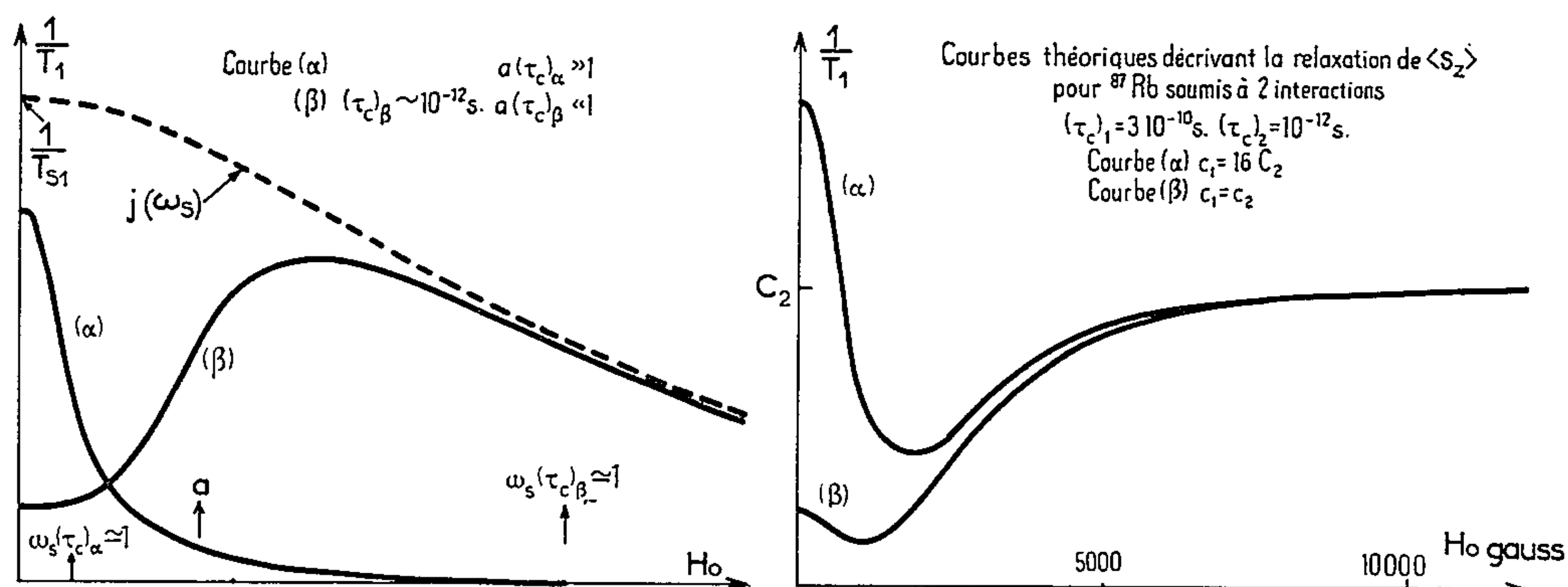


Fig. 1. Fig. 2.

définie, la polarisation électronique $\langle S_z \rangle$, quand on opère sur un isotope et un enduit donnés. L'origine physique du phénomène est la suivante : loin de la paroi (pendant le temps τ_v qui sépare deux collisions), $\vec{S}$ n'est soumis à aucune perturbation; très près de la paroi, au contraire, et durant tout le temps τ_s, il voit le champ $\vec{H}(t)$. Il changera d'orientation si, dans le spectre de Fourier de cette perturbation, il trouve une de ses

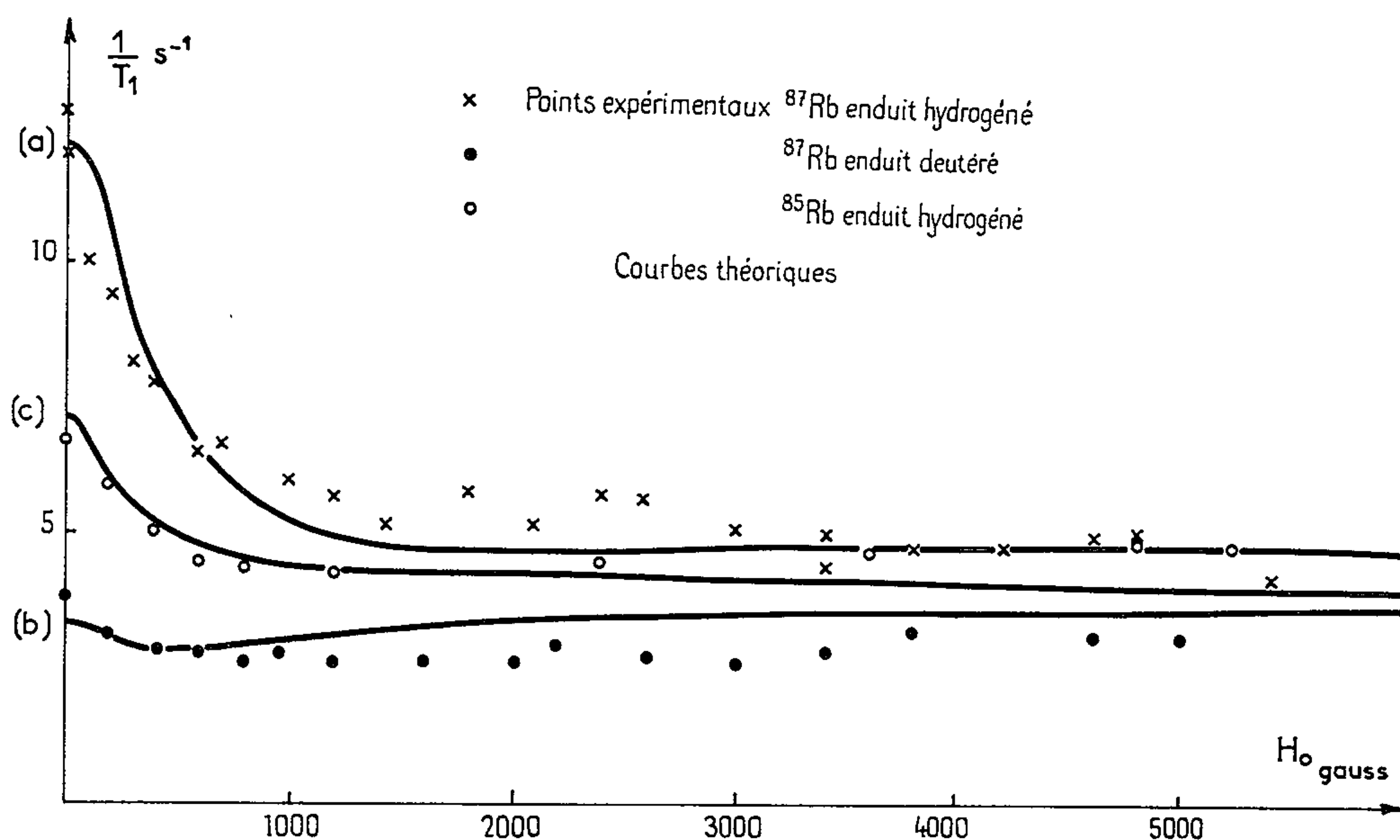


Fig. 3.

fréquences propres. La probabilité de transition dépend : *a*. de la position de $1/\tau_c$ par rapport aux distances des niveaux d'énergie de $\vec{S}$ (couplé à $\vec{I}$) dans H_0; *b*. de la valeur des éléments de matrice du dipôle magnétique, D. M., entre ces niveaux.

Dans le cas *où une seule interaction* est présente, on obtient les résultats suivants.

Pour un *spin* $\vec{S}$ *non couplé à* $\vec{I}$, $\langle S_z \rangle$ relaxe exponentiellement avec la constante de temps T_{S_1} :

$$\frac{1}{T_{S_1}} = C j(\omega_S) = \frac{C}{1 + \omega_S^2 \tau_c^2}, \qquad C = \frac{2}{3} \frac{\gamma_S^2 h^2 \tau_c \tau_s}{\tau_v + \tau_s};$$

$j(\omega_S)$ est la transformée de Fourier de la fonction de corrélation de $H(t)$ à la fréquence $\omega_S = \gamma_S H_0$. Dans ce cas, l'élément de matrice de D. M. est indépendant de H_0 et les variations de T_{S_1} sont dues au seul effet *a*; la désorientation n'est efficace que si $\tau_c \omega_S \ll 1$.

Si $\vec{S}$ *est couplé à* $\vec{I}$, les effets *a* et *b* jouent simultanément; la relaxation de $\langle S_z \rangle$ fait intervenir plusieurs constantes de temps dont les poids dépendent des conditions initiales à partir desquelles se fait la relaxation. L'étude théorique ([4]) permet de calculer la courbe de relaxation. En coordonnées semi-logarithmiques, celle-ci n'est pas une droite, mais on peut définir une pseudo-constante de temps T_1 que nous choisissons comme l'inverse de la pente de la tangente au point d'ordonnée maximale divisée par 2. Les courbes expérimentales sont dépouillées avec la même convention. Les études ont été faites avec, pour condition initiale, $\langle S_z \rangle_0 = 1/2$. On trouve qu'en champ très faible, deux constantes de temps, T_e, T_n, interviennent dans la relaxation de $\langle S_z \rangle$; elles satisfont aux inégalités $T_e \geq T_{S_1}$ et $T_n \gg T_{S_1}$. Par suite, T_1 est long devant T_{S_1}. En champ fort ($\omega_S \gg a$), au contraire, la relaxation est exponentielle et $T_1 = T_{S_1}$.

Si τ_c *est très court* $[j(a) = 1]$, il existe une zone où $\omega_S > a$ et où, cependant, $j(\omega_S) = 1$: les variations de T_1 sont liées au *seul effet b*, dû au découplage de $\vec{I}$ et $\vec{S}$ par H_0. $1/T_1$ croît de la valeur $(1/T_e, 1/T_n)$ à $1/T_{S_1}$. Lorsque $\omega_S \tau_c \sim 1$, la décroissance due à $j(\omega_S)$ se fait à nouveau sentir (*fig.* 1 β).

Si τ_c est, au contraire, *long* ($a\tau_c \gg 1$) la zone où $j(\omega_S)$ varie de façon importante est trop étroite pour que le découplage change beaucoup : l'effet *a* domine et l'on obtient une courbe de type 1 α.

Le calcul se généralise au cas de *deux interactions* non corrélées. La figure 2 donne le résultat lorsque τ_{c_1} est long ($3 . 10^{-10}$ s) et τ_{c_2} court (10^{-12} s) dans les cas où l'interaction 1 est dominante (α) et dans celui où les deux interactions sont d'importance comparable (β) : en pratique, on obtient *qualitativement* le résultat en additionnant les effets dus aux interactions individuelles (*fig.* 1 α et 1 β).

On a porté sur la figure 3 les points expérimentaux [6] relatifs aux enduits hydrogénés et deutérés, pour ^{85}Rb et ^{87}Rb.

a. La décroissance rapide de $1/T_1$ vers 400 gauss sur les enduits H pour ^{85}Rb et ^{87}Rb indique l'existence d'une interaction de τ_c long ($\tau_{c_1} > 10^{-10}$ s). Cet effet apparaît à peine sur l'enduit D. τ_{c_1} est donc relatif à l'interaction *dipôle-dipôle* entre $\vec{S}$ et $\vec{K}$. On peut l'interpréter comme le temps de séjour de l'atome de rubidium en *un site* de la paroi [5].

b. La courbe 3 *b* présente un *minimum* très plat indiquant l'existence d'une deuxième interaction de τ_c très *court* (*fig.* 2).

c. Vers 6 000 gauss, T_1 est sensiblement le même pour les deux types d'enduit H et D : l'interaction 2 (dominante en champ fort) est donc *indépendante* des spins $\vec{K}$ (il paraît vraisemblable qu'il s'agit de l'interaction $\vec{S}.\vec{N}$). Comme il est naturel, les résultats sont très voisins pour ^{85}Rb et ^{87}Rb dès que le découplage est important ($T_1 = T_{S_1}$).

Sur la figure 3, les courbes sont les courbes *théoriques* tracées avec les *valeurs suivantes des paramètres, valeurs qui ont été obtenues expérimentalement par la méthode indépendante de mesure en champ nul* [5],

$$\tau_{c_1} = 4.10^{-10}\,\text{s}, \qquad \tau_{c_2} = 3.10^{-12}\,\text{s}, \qquad C_2^{H} = C_2^{D}, \qquad 0{,}4\,C_1^{D} = C_2^{D}, \qquad C_1^{H} = 12{,}8\,C_1^{D}.$$

Compte tenu de la dispersion (très difficile à éviter) dans la qualité des enduits, l'accord peut être considéré comme très satisfaisant (la valeur de τ_{c_2} est de l'ordre des temps de vibration thermique).

L'interprétation des mesures précédentes tient compte de la « durée de vie » finie $\bar{t}$ des atomes de rubidium dans la cellule (temps séparant l'évaporation et la condensation d'un atome sur la réserve de rubidium métal); les valeurs de $\bar{t}$ varient d'une cellule à l'autre. Mais leur ordre de grandeur peut être évalué expérimentalement [(5), (6)].

Le temps d'adsorption τ_s est nécessairement plus long que τ_{c_1} et est, par suite, beaucoup plus long qu'un temps de rebondissement élastique (10^{-12} s). Disons enfin que T_1 varie avec la température de la paroi et que ceci permet d'évaluer *l'énergie d'adsorption* [5].

(*) Séance du 1er février 1965.

(1) M. A. Bouchiat et J. Brossel, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3828.

(2) M. A. Bouchiat et J. Brossel, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2825.

(3) R. A. Bernheim, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 135; R. M. Hermann, *Phys. Rev.*, 136, 1964, p. 1576.

(4) M. A. Bouchiat, *J. Phys. Rad.*, 24, 1963, p. 379 et 699.

(5) M. A. Bouchiat, *Thèse*, Paris, 1964.

(6) J. Couret, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1963; J. A. Nasser, *Thèse de* 3e *cycle*, Paris, 1965.

(*Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure,*
24, *rue Lhomond, Paris*, 5e.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Domaine d'existence et propriétés électriques des composés du système* Cu-Te. Note (*) de M. **Kieu Van Con** et Mme **Huguette Rodot**, présentée par M. Jean Wyart.

A la température ambiante, les composés définis du système Cu-Te sont connus comme étant : Cu_2Te (weissite), Cu_4Te_3 ou Cu_7Te_5 (rickardite) et CuTe. Nowotny [1] a attribué à Cu_2Te une maille hexagonale de paramètre $a = 4,18$, $c = 7,20$ Å et une structure du groupe D^1_{6h}. Patzak [2] en a repris l'étude et a trouvé une surstructure et un domaine d'homogénéité entre Cu_2Te ($a = 12,54$, $c = 21,71$ Å) et Cu_5Te_3 ($a = 12,45$, $c = 21,56$ Å). La rickardite (Cu_7Te_5) a la structure C 38 (quadratique), avec des lacunes [3]. CuTe a une maille orthorhombique [4].

Toutefois, dans le cas de Cu_2Te, plusieurs auteurs [[4], [5]] ont remarqué l'existence de raies faibles qui ne sont pas explicables avec les mailles proposées ci-dessus. Nous avons repris cette étude sur des monocristaux, avec la chambre de précession. Les raies faibles de surstructure sont explorées au moyen de la chambre Seeman-Bohlin avec monochromateur à lame courbe.

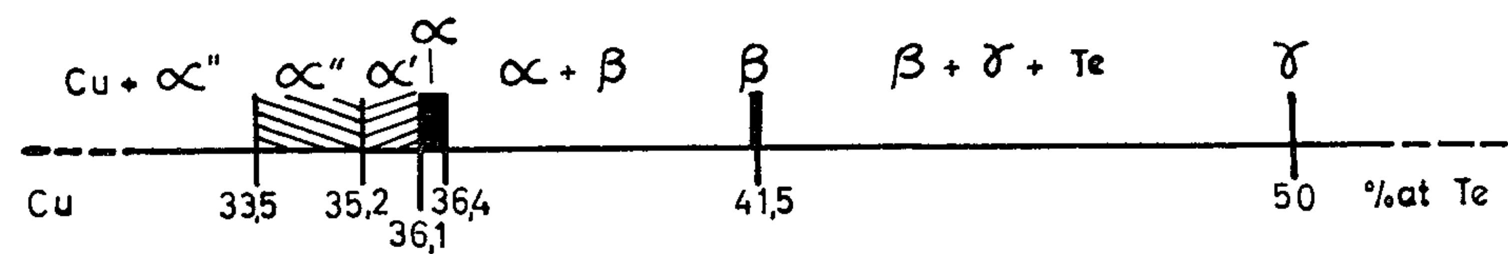
Préparation des matériaux. — La préparation de lingots de concentration (atomique) en tellure comprise entre 32 et 50 % est effectuée par le procédé suivant.

Les composants, en proportion désirée, sont introduits dans un tube de quartz placé lui-même dans un autre tube scellé sous vide d'argon. Les transformations du matériau lors du refroidissement provoquent en effet la fracture du tube qui est directement en contact avec le lingot. Il est donc nécessaire, pour effectuer de longs recuits après la synthèse, que le lingot soit situé dans une double enceinte, le tube extérieur restant intact pour le recuit.

L'ampoule est placée dans la zone homogène d'un four, car un gradient de température entraîne d'importantes variations de composition. Le lingot est porté à la fusion, puis la température du four est abaissée jusqu'à la température de recuit désirée. Les résultats pour différents temps de recuit nous ont montré que, dans le cas de lingots de 20 g, des recuits de plusieurs jours étaient indispensables pour atteindre l'équilibre.

Domaine des phases. — Les domaines de phase sont représentés sur la figure. Pour des proportions de 32 à 33,5 % (atomique) de tellure, nous obtenons un lingot d'une couleur bleu gris, présentant en surface un précipité de cuivre quel que soit le recuit. Pour des concentrations plus élevées en tellure, jusqu'à 36,4 % (phases α, α', α'') nous obtenons un

lingot de couleur bleue dont la cristallisation présente des lamelles. Pour les concentrations de l'ordre de 41 % (phase β), nous obtenons un composé de couleur violette et, suivant les compositions et les températures de recuit, nous observons éventuellement un précipité de tellure autour du lingot. Enfin, la phase γ (50 %) est de couleur jaune.



Phase α. — La phase α, qui existe entre 36,1 et 36,4 de tellure, a un réseau hexagonal de paramètres $a = 8{,}20$, $c = 7{,}20$ Å. Les distances réticulaires sont résumées sur le tableau I. Le paramètre a, qui est le double de celui proposé par Nowotny, permet d'indexer toutes les raies faibles. Ces résultats sont confirmés par les diagrammes sur monocristaux. Une étude de structure est en cours.

TABLEAU I.

$I_{obs.}$	$(d)_{calc.}$	$(d)_{obs.}$	(h, k, l).	
30	7,20	7,21	1 0 0	0 0 1
17	4,16	4,16	1 1 0	
113	3,603	3,604	2 0 0	0 0 2
122	3,222	3,224	2 0 1	1 0 2
66	2,723	2,726	2 1 0	
65	2,547	2,545	2 0 2	2 1 1
18	2,403	2,398	0 0 3	3 0 0
74	2,278	2,277	1 0 3	
70	2,173	2,177	2 1 3	
130	2,081	2,083	2 2 0	1 1 3
107	1,998	1,998	2 2 1	2 0 3
100	1,8027	1,8027	2 2 2	0 0 4
68	1,7489	1,7518	4 0 1	3 1 2

Phase α'. — Entre 35,2 et 36 % de tellure se situe la phase α'. Elle conserve le réseau hexagonal, mais présente un paramètre c qui est approximativement le triple de celui de la phase précédente. Les paramètres restent sensiblement constants dans tout le domaine de la phase : $a = 8{,}37$, $c = 21{,}63$ Å.

Phase α". — Le réseau reste le même que la phase α', mais les paramètres sont augmentés brusquement aux environs de 35,2 % de tellure. Dans le domaine qui est compris entre 35,1 et 33,5 % de tellure, les paramètres restent sensiblement constants : $a = 8{,}46$, $c = 21{,}75$ Å. Le réseau est mal formé, l'intensité des raies varie avec la teneur des composants. La valeur Te = 33,3 %, qui correspondrait à Cu_2Te stœchiométrique, n'est pas atteinte.

Phase β. — La phase β, de couleur violette très caractéristique, existe sous forme minérale et s'appelle rickardite. La structure (quadratique) a été déterminée sur les cristaux minéraux par Forman et coll. ([3]). Les paramètres sont : $a = 3{,}98$, $c = 6{,}12$ Å. Nous avons trouvé une surstructure de paramètres : $a' = 5\,a$, $c' = 2\,c$; elle est due sans doute à un ordre des lacunes de cuivre. L'étude de cette structure lacunaire est en cours.

Propriétés électriques. — Des mesures de constante de Hall, résistivité et mobilité ont été effectuées à 20°C sur des matériaux de différentes compositions. Les résultats obtenus sont portés sur le tableau II. Il semble donc que la constante de Hall et la mobilité des échantillons de phase α' ou α soient maximales pour les concentrations de l'ordre de 35,7 % de tellure.

Tableau II.

Concentration (% Te).	R_H (cm³/A.s).	ρ (Ω.cm).	μ (cm²/V.s).
35	$+1{,}36.10^{-3}$	$1{,}19.10^{-4}$	11,4
35,1	+1,36 »	1,28 »	10,6
35,2	+1,27 »	$8{,}82.10^{-5}$	14,39
35,5	+1,22 »	8,48 »	14,38
35,7	$+1{,}47.10^{-2}$	7,84 »	187,50
35,9	+1,06 »	$1{,}34.10^{-4}$	79,1
36,1	$+8{,}83.10^{-3}$	1,69 »	52,2
36,2	$+5{,}63.10^{-4}$	1,39 »	4,05
36,3	$+1{,}04.10^{-3}$	1,37 »	7,59
36,7	+2,26 »	3,42 »	6,6
41	$+3{,}4\ .10^{-3}$	$2{,}31.10^{-4}$	13,6
41,5	$+1{,}72.10^{-2}$	$6{,}92.10^{-5}$	248,5

(*) Séance du 8 février 1965.

([1]) H. Nowotny, *Metalforschung*, 1, 1940, p. 40-42.
([2]) I. Patzák, *Z. Metallk.*, 47, 1956, p. 418.
([3]) S. A. Forman et M. A. Peacock, *Amer. Min.*, 34, 1949, p. 441-451.
([4]) K. Anderko et K. Schubert, *Z. Metallk.*, 45, 1954, p. 371-378.
([5]) G. Harbeke, *Abhandl. Braunschweig. Wiss. Ges.*, 9, 1957, p. 180-188.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide* et *Laboratoire de Cristallographie, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Structure d'une phase nouvelle*, $U_3C_3Si_2$, *dans le système uranium-carbone-silicium.* Note (*) de MM. **Pierre L. Blum**, **Philippe Guinet** et **Georges Silvestre**, transmise par M. Louis Néel.

A partir d'un alliage ternaire fondu, de composition convenable, on a pu isoler des monocristaux d'une phase nouvelle, $U_3C_3Si_2$. L'étude cristallographique aux rayons X montre que ce composé appartient au groupe de symétrie orthorhombique I/*mmm*. Sa maille est pseudoquadratique avec les paramètres : $a = 3{,}598$ Å, $b = 3{,}535$ Å, $c = 18{,}96_4$ Å ; Z = 2. Les positions des atomes d'uranium ont été déterminées à partir des intensités des réflexions, celles des éléments non métalliques ont pu être déduites de considérations stériques.

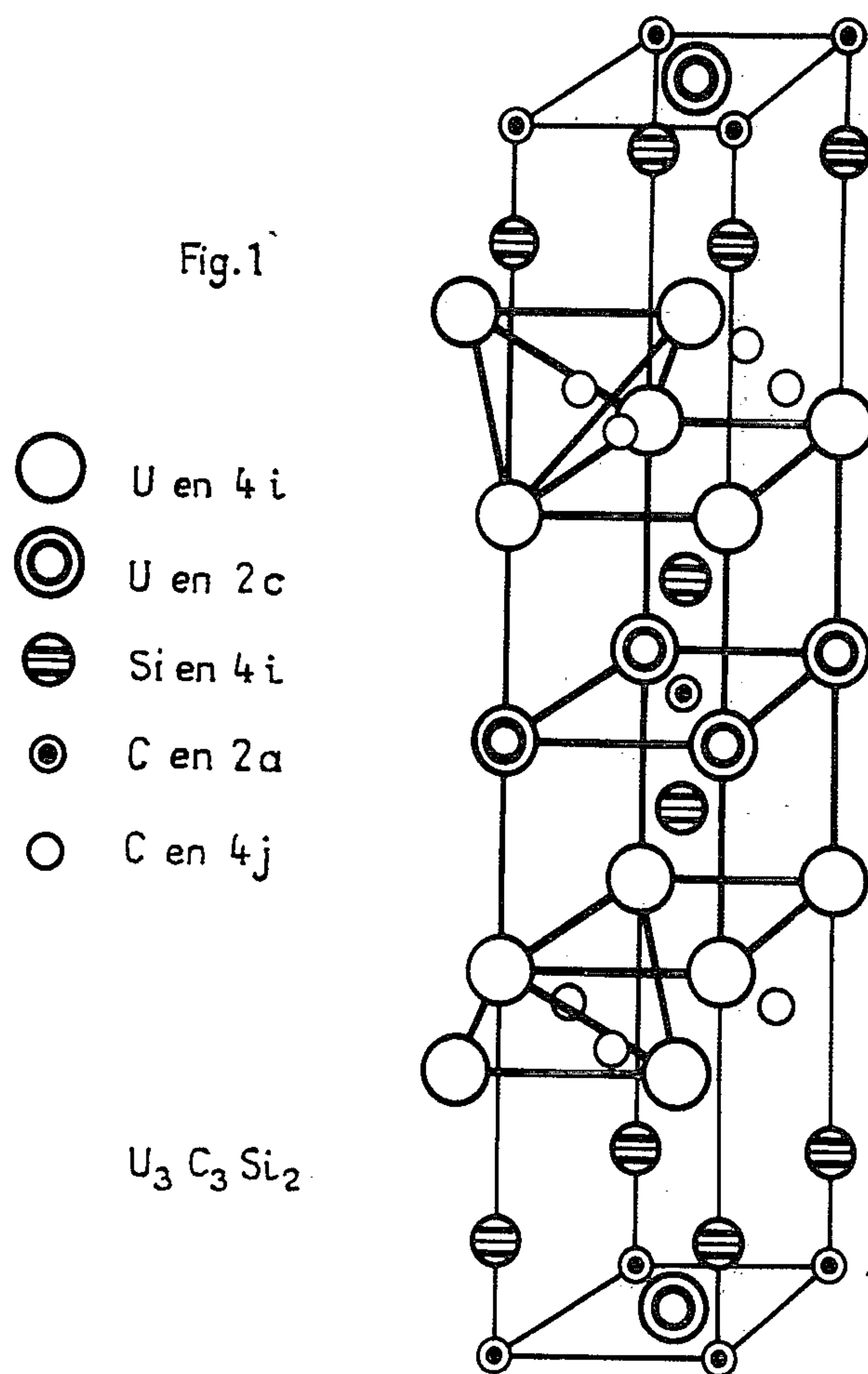
Les composés réfractaires à base d'uranium, de carbone et de silicium, présentent un intérêt certain pour l'énergie nucléaire, à cause de la faible section de capture pour les neutrons des deux éléments non métalliques. Nous avons abordé l'étude de ce système ternaire par l'examen d'échantillons obtenus par fusion et coulée au four à arc à électrode centrale de graphite, suivies d'un recuit de stabilisation vers 1700°C. Certains de ces lingots sont formés d'une phase presque pure, dont le diagramme Debye-Scherrer est en bon accord avec celui publié par Smith et coll. ([1]). Les analyses chimiques montrent qu'il s'agit bien d'un composé ternaire répondant à la formule $U_3C_3Si_2$. Ce résultat a été confirmé par l'étude radiocristallographique de monocristaux de forme prismatique, isolés à partir d'un lingot grossièrement concassé.

Des diagrammes de Weissenberg, de cristal tournant et de poudres, ont permis de déterminer la maille et le groupe de symétrie du composé $U_3C_3Si_2$ appartient au groupe de symétrie orthorhombique I/*mmm*/([2]), les réflexions (*hkl*) n'existant que pour $h + k + l = 2n$. La maille est, en fait, pseudoquadratique avec les paramètres suivants : $a = 3{,}598$ Å, $b = 3{,}535$ Å, $c = 18{,}96_4$ Å. Il convient cependant de noter que, sous l'influence de certains facteurs actuellement en cours d'étude, les paramètres a et b évoluent simultanément vers une valeur commune proche de leur moyenne arithmétique, en même temps que c subit une légère contraction. La densité calculée est 10,82 pour Z = 2.

Les intensités des réflexions sont, en pratique, uniquement dictées par la contribution des atomes d'uranium dont les positions peuvent être réparties en deux groupes, l'un de multiplicité 2 en 2 *c*, sans paramètre, l'autre de multiplicité 4, à un paramètre. En outre, l'étude des diagrammes de Weissenberg montre que toutes les réflexions (*hkl*) à l identique, ont même intensité et que, seules, les réflexions (*hk*20) sont absentes. Toutes ces conditions sont réalisées en assignant aux atomes d'uranium les positions suivantes : 2 U en (2 *c*) : 1/2, 1/2, 0 et 0, 0, 1/2 ; 4 U en (4 *i*) : 0, 0, z ; 0, 0, $\bar{z}$; 1/2, 1/2, $1/2 + z$; 1/2, 1/2, $1/2 - z$ avec $z = 0{,}316$. On obtient de la sorte un bon accord entre intensités calculées et observées.

Les atomes de carbone et de silicium occuperont naturellement les lacunes du réseau formé par les atomes métalliques. Dans le cas présent, on distingue deux types de lacunes, les unes prismatiques, les autres tétraédriques (*fig.* 1).

Les six atomes de carbone se répartissent en deux groupes, l'un de multiplicité deux en 2 *a*, sans paramètre (0, 0, 0; 1/2, 1/2, 1/2), l'autre de multiplicité quatre en $4j$ à un paramètre $z' = 0{,}251$ (1/2, 0, z'; 1/2, 0, $\bar{z}'$; + 0, 1/2, 1/2 + z'; 0, 1/2, 1/2 — z'). Les atomes de carbone du premier groupe



sont donc situés au milieu de la face commune à deux pseudocubes, alors que ceux du deuxième groupe occupent le centre des tétraèdres d'uranium.

Quant aux atomes de silicium, en leur attribuant une position $4i$(0, 0, z''; 0, 0, $\bar{z}''$; 1/2, 1/2, 1/2 + z'' : 1/2, 1/2, 1/2 — z'') avec $z'' = 0{,}099$, ils occuperont une position proche du centre géométrique des pseudocubes d'uranium.

Les distances interatomiques qui résultent d'un tel arrangement des atomes non métalliques, sont en excellent accord avec celles qui peuvent être calculées à partir des structures connues [3] des siliciures et carbures

d'uranium et du carbure de silicium. Les positions des atomes légers seront confirmées par une étude par diffraction des neutrons.

Il convient de signaler enfin, que le silico-carbure d'uranium est le premier composé ternaire associant le carbone et le silicium à un élément métallique.

(*) Séance du 18 janvier 1965.

(1) G. V. Smith, R. G. Smith et A. G. Thomas, *Symposium on carbides in nuclear energy* Harwell, November 1963, Paper n° A 18.

(2) *International Tables of X-ray Cristallography*, I, The Kynoch Press, Birmingham, 1952.

(3) E. S. Makarov's, *Crystal Chemistry of simple Compounds* (*uranium, thorium, plutonium, neptunium*), Chapman and Hall Ltd, London, 1959.

(*Section de Métallurgie du Centre d'Études nucléaires de Grenoble,* B. P. n° 269, *Grenoble, Isère.*)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Structure cristalline des hexafluorures complexes d'uranium V et d'argent, de potassium, d'ammonium, de rubidium ou de thallium.* Note (*) de Mme **Pierrette Charpin**, présentée par M. Francis Perrin.

La structure d'UF_6Ag est décrite dans une maille quadratique : $a = 5{,}42_3$ Å; $c = 7{,}95_0$ Å contenant deux molécules.
Les positions des atomes d'uranium et d'argent ont été déterminées à partir des intensités expérimentales des réflexions Debye-Scherrer, et les positions des atomes de fluor ont été déduites de considérations géométriques. UF_6K, UF_6NH_4, UF_6Rb, UF_6Tl appartiennent au même type de structure, avec une déformation orthorhombique.

Le produit de la réaction entre AgF et βUF_5 en proportions équimoléculaires, obtenu par M. Bougon [1], UF_6Ag donne un diagramme de poudre indexable dans une maille quadratique : $a = 5{,}42_3$ Å, $c = 3{,}97_5$ Å.

Les composés UF_6K, UF_6NH_4, UF_6Rb, dont le diagramme de poudre a été donné par Penneman et coll. [2], et UF_6Tl récemment préparé par M. Bougon [1] peuvent être indexés dans des mailles orthorhombiques ($b \simeq a$) (tableau I).

Tableau I.

Formule.	Rayon ionique M+ (Å).	a (Å).	b (Å).	c (Å).	$\frac{c}{a}$.
$AgUF_6$	1,13	$5{,}42_3$	$=a$	$3{,}97_5$	0,733
KUF_6	1,33	5,73	5,60	3,98	
NH_4UF_6	1,43	5,92	5,82	3,98	
$RbUF_6$	1,49	5,92	5,76	4,00	
$TlUF_6$	1,49	$5{,}95_6$	$5{,}77_4$	$4{,}00_1$	

La maille élémentaire d'UF_6Ag contient une molécule, ce qui correspond à une densité théorique de 6,49 g/cm³, en bon accord avec les valeurs mesurées.

Les intensités observées se justifient par le positionnement de l'atome d'uranium en (0,0,0), et de l'atome d'argent en (1/2, 1/2, 1/2), la substitution de l'argent par des ions plus ou moins lourds se traduisant par les modifications prévues d'intensités.

Le tableau II donne les intensités expérimentales et calculées à partir de la formule simplifiée : $I \neq (F)^2 n(1 + \cos^2 2\theta)/\sin^2\theta\cos\theta$ (F étant le facteur de structure calculé en tenant compte uniquement des atomes d'uranium et d'argent).

Plusieurs groupes de symétrie permettent de décrire le réseau des atomes d'uranium et d'argent : toutefois des considérations géométriques, en l'absence de données expérimentales suffisantes, permettent de placer raisonnablement les atomes de fluor, et de proposer le groupe D_{4h}^{10}

TABLEAU II.

n.	h, k, l.	d calc. (Å).	d exp. (Å).	Int. calc. (*).	Int. exp. (**).
1	1 0 0	$5,42_3$	$5,40_4$	16,5	mf
2	0 0 2	$3,97_5$	3,96	4,1	f
3	1 1 0	$3,83_4$	3,82	78,7	F
4	1 0 2	$3,20_6$	3,19	100	F+
5	1 1 2	$2,75_9$	2,75	7,1	f
6	2 0 0	$2,71_2$	2,71	33,3	mF
7	2 1 0	$2,42_5$	2,42	5,2	mf
8	2 0 2	$2,23_9$	$2,23_4$	4,3	f
9	2 1 2	$2,07_0$	$2,06_8$	61,9	F++
10	0 0 4	$1,98_8$	$1,98_4$	6,8	m
11	2 2 0	$1,91_8$	$1,91_7$	12,2	mF
12	1 0 4	$1,86_6$	$1,86_1$	2,6	f
13	3 0 0	$1,80_6$	$1,80_6$	1,2	f
14	1 1 4	$1,76_5$	$1,76_2$	18,9	mf
15	2 2 2	$1,72_6$	$1,71_6$	17,3	mF
16	3 1 0	$1,71_5$	–	17,3	–
17	3 0 2	$1,64_5$	$1,64_7$	15,1	mF
18	2 0 4	$1,60_3$	$1,60_2$	13,9	m
19	3 1 2	$1,57_4$	$1,57_7$	3,2	f
20	2 1 4	$1,53_7$	$1,53_9$	1,5	ff
21	3 2 0	$1,50_4$	$1,50_6$	1,4	ff
22	3 2 2	$1,40_6$	$1,40_9$	18,1	mF
23	2 2 4	$1,37_9$	$1,38_1$	8,3	mf
24	4 0 0	$1,35_6$	$1,35_7$	4	f
25	3 0 4	$1,33_7$	–	1,8	–
26	0 0 6	$1,32_5$	–	0,3	–
27	4 1 0	$1,31_5$	–	1,0	–
28	3 1 4	$1,29_8$	$1,29_9$	13,6	m
29	1 0 6	$1,28_7$	–	6,8	–
30	4 0 2	$1,28_3$	$1,28_5$	0,9	mF
31	3 3 0	$1,27_8$	–	3,3	–
32	1 1 6	$1,25_2$	$1,25_1$	0,8	mf
33	4 1 2	$1,24_9$	–	12,6	–

(*) Rapportées à l'intensité de la réflexion 102.
(**) F, forte; m, moyenne; f, faible; ff, très faible.

pour une maille de volume double : $A = a$ et $C = 2c = 7{,}95_0$, avec les positions suivantes :

2 U en $(2a)$ $(0, 0, 0)$, $(0, 0, 1/2)$;
2 Ag en $(2d)$ $(1/2, 1/2, 1/4)$, $(1/2, 1/2, 3/4)$;
4 F_I en $(4i)$ $(x, x, 0)$;
8 F_{II} en $(8o)$ (x, x, z);

avec

$$x F_I \simeq 0{,}30 \qquad x F_{II} \simeq 0{,}20 \qquad \text{et} \qquad z F_{II} \simeq \frac{1}{6}.$$

Les atomes d'uranium se trouvent au centre d'octaèdres de fluor, légèrement allongés suivant leur axe $U-F_I$. Il existe des plans contenant des axes parallèles d'octaèdres alternativement perpendiculaires aux côtes $z = 0$ et $z = 1/2$, les atomes d'argent venant s'insérer entre ces plans aux côtes $1/4$ et $3/4$.

La structure à symétrie plus basse du UF_6K, du UF_6NH_4, du UF_6Rb et du UF_6Tl peut être décrite dans le groupe D_{2h}^3 avec les positions :

2 U en (2*a*) (0, 0, 0), (0, 0, 1/2);

2 Ag en (2*h*) (1/2, 1/2, 1/4), (1/2, 1/2, 3/4);

4 F_I en (4*q*) (x, y, 0);

8 F_{II} en (8*r*) (x, y, z).

(*) Séance du 1er février 1965.

(1) Bougon, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. × ×.

(2) Penneman et coll., Rapport déclassé américain, L. A. D. C. 5861, 1963.

(*Centre d'études nucléaires de Saclay*, B. P. n° 2, *Gif-sur-Yvette, S.-et-O*).

CRISTALLOGRAPHIE. — *Modification des profils de raies de diffraction par la présence de bore diffusé dans les cristaux de silicium.* Note (*) de M. **Jacques Burgeat**, présentée par M. Jean Wyart.

Dans une Note précédente (¹) nous avons indiqué quelques résultats de mesure de pouvoir réflecteur et de modifications de profils de raies obtenus au diffractomètre double, avec la radiation Cu Kα, sur des cristaux de silicium contenant des impuretés de substitution en répartition uniforme, ou dopés au bore par diffusion.

Nous présentons maintenant l'étude avec différentes radiations des mêmes échantillons diffusés et dans une disposition du diffractomètre ayant une plus grande résolution.

L'étude précédente (¹) avait été réalisée au diffractomètre double, avec cristaux identiques dans la disposition $(n, -n)$, la courbe de double réflexion Si(400) Cu Kα, sur cristaux diffusés, présentait pour tous les échantillons une augmentation de pouvoir réflecteur; pour les grandes profondeurs de jonction, de l'ordre de 20 μ, la courbe de double réflexion était simplement élargie par rapport à celle d'un cristal parfait, et pour des profondeurs de jonction plus faibles de l'ordre de 5 μ il apparaissait des maximums secondaires de part et d'autre de la courbe principale également élargie.

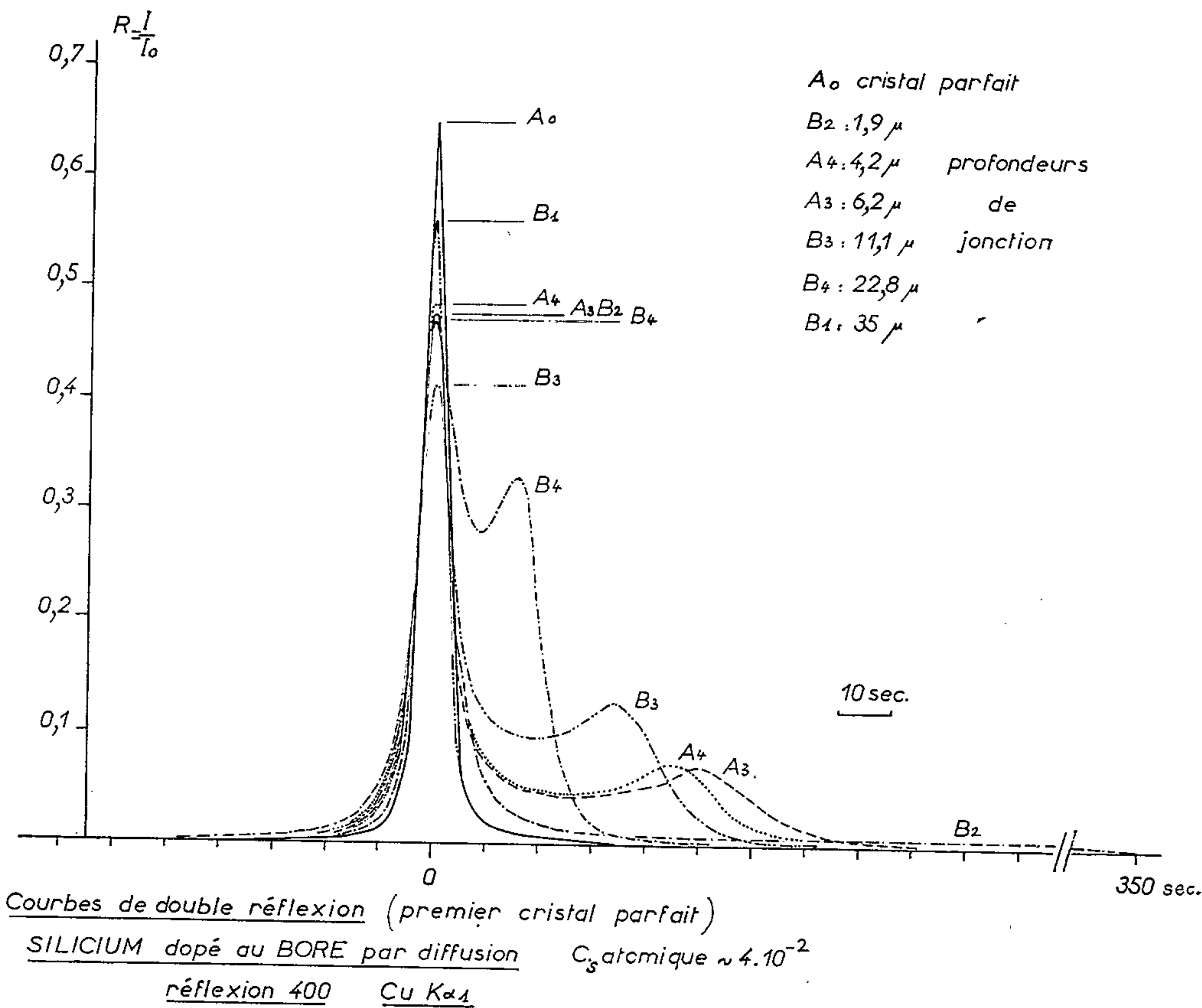


Fig. 1.

En reprenant l'étude de ces échantillons diffusés dont la concentration atomique superficielle de bore est de 4.10^{-2}, au diffractomètre double, toujours dans la disposition $(n, -n)$ mais avec le premier cristal, non diffusé, aussi parfait que possible, et en isolant $CuK\alpha_1$, par réduction de la divergence avant le premier cristal, on obtient un dispositif de meilleure résolution, qui permet d'approcher le profil intrinsèque de la réflexion sur cristal diffusé. La courbe de double réflexion obtenue n'est plus symé-

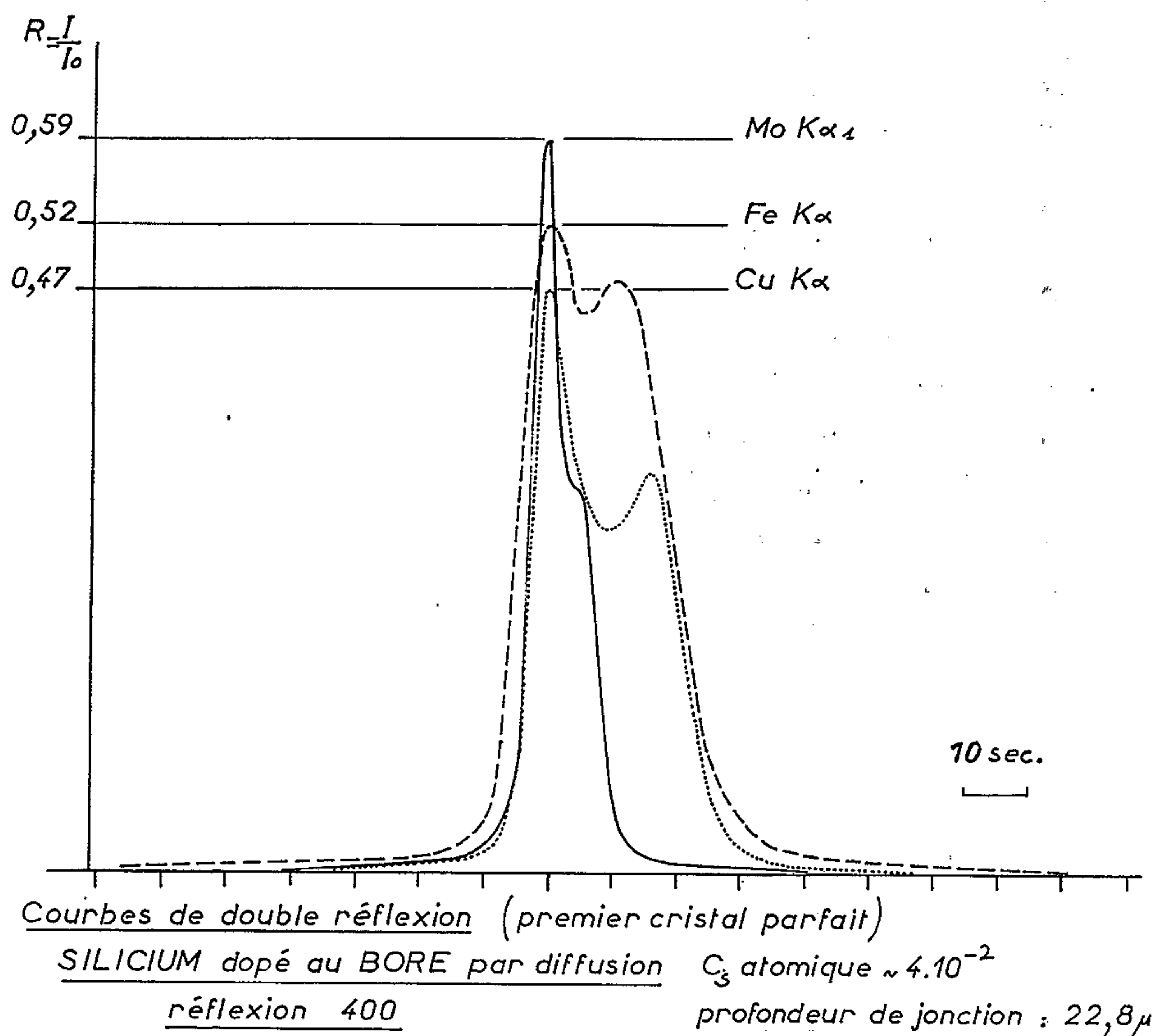


Fig. 2.

trique puisque les cristaux ne sont plus identiques mais les maximums secondaires sont beaucoup plus distincts et apparaissent même pour des profondeurs de jonction aussi grandes que 22,8 μ. La figure 1 représente l'ensemble des courbes obtenues, avec la nouvelle disposition sur la série d'échantillons déjà étudiée. Deux nouveaux échantillons ont été ajoutés de 1,9 et 35 μ; pour l'échantillon B_1 de 35 μ, la courbe est unique et simplement élargie; pour le cristal B_2 de 1,9 μ, la courbe principale est accompagnée d'une diffusion continue sur 350 secondes d'arc, située du même côté que les maximums secondaires des autres échantillons (*fig.* 1).

En complétant l'étude de la réflexion (400) sur quelques échantillons diffusés de cette série (B_4, A_4, B_2 respectivement de 22,8, 4,2 et 1,9 μ de profondeurs de jonction) avec les radiations $MoK\alpha_1$ et $FeK\alpha_1$ et en rassem-

blant les résultats on obtient les courbes suivantes : la figure 2 est relative aux réflexions (400) des trois radiations sur l'échantillon B_4 de 22,8 μ, les maximums secondaires sont visibles sur les trois réflexions; la figure 3 montre les trois réflexions obtenues sur l'échantillon A_4 de 4,2 μ, les maximums secondaires sont bien distincts des réflexions principales et le

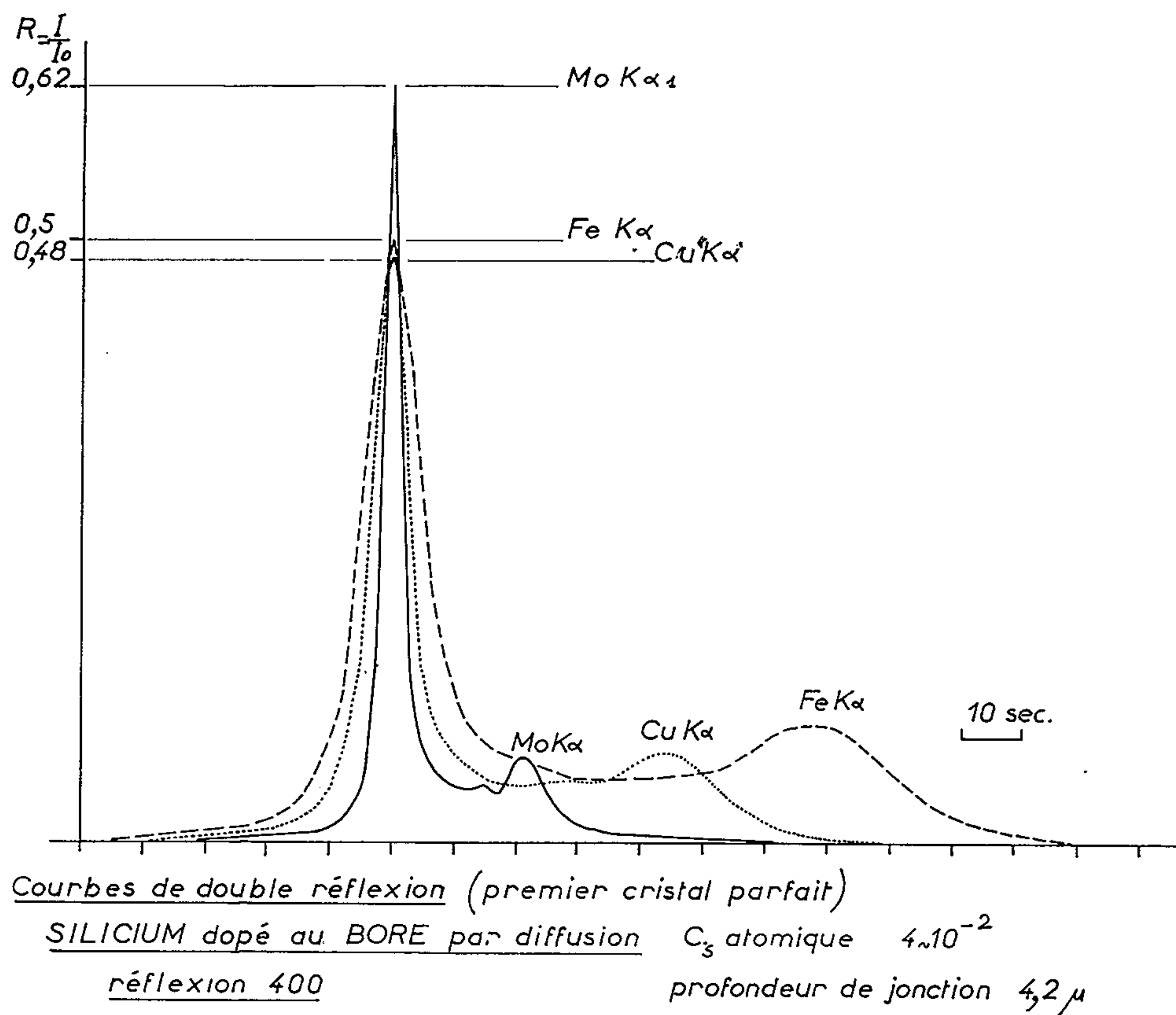


Fig. 3.

tableau I donne les distances angulaires entre maximum secondaire et réflexion principale pour les différentes réflexions sur le cristal A_4, ce tableau donne également la hauteur de double réflexion (400) sur un cristal parfait et pour les trois radiations, et les hauteurs de réflexion sur le cristal A_4.

TABLEAU I.

Radiation.	Hauteur de double réflexion sur cristal parfait.	Hauteur de double réflexion du pic principal sur cristal A_4.	Hauteur du maximum secondaire.	Distance angulaire entre pic principal et maximum secondaire (secondes d'arc).
Mo K α_1...........	0,772	0,62	0,078	21
Cu K α_1...........	0,640	0,48	0,075	44
Fe K α_1...........	0,734	0,50	0,10	68

Pour les trois réflexions (400), Mo $K\alpha_1$, Cu $K\alpha_1$ et Fe $K\alpha_1$, sur l'échantillon B_2 de 1,9 μ de profondeur de jonction, on obtient une réflexion principale unique très peu élargie accompagnée pour les trois radiations d'une diffusion continue de 150, 350 et 500″ respectivement pour Mo $K\alpha_1$, Cu $K\alpha_1$ et Fe $K\alpha_1$. On peut voir cette diffusion pour la réflexion (400) Cu $K\alpha_1$ sur la figure 1.

Rappelons que dans tous les cas le pouvoir réflecteur sur échantillons diffusés est au moins deux à trois fois celui du cristal parfait et que les mêmes phénomènes se retrouvent sur des échantillons diffusés sont la concentration atomique superficielle est seulement de 1.10^{-3}.

(*) Séance du 8 février 1965.

(1) J. Burgeat, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1070.

(*Centre National d'Études des Télécommunications, Département Physique, Chimie, Métallurgie,* 3, *avenue de la République, Issy-les-Moulineaux, Seine.*)

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Constantes élastiques du nitrate de plomb.* Note (*) de Mme **Françoise Michard** et M. **André Zarembowitch**, présentée par M. René Lucas.

On a déterminé par une méthode optique précise les trois constantes élastiques et comparé les résultats obtenus à ceux d'autres auteurs.

Le nitrate de plomb $(NO_3)_2Pb$ cristallise dans l'hémiédrie centrée du système cubique. Dans ce cristal, les effets élastooptiques sont intenses et très anisotropes [1].

Les constantes élastiques ont été déterminées à température ordinaire par Bhimasenachar et Seshagiri Rao [2], qui ont mis en évidence des propriétés élastiques elles aussi très anisotropes. Nous avons repris la mesure des constantes élastiques à la même température, mais en utilisant des méthodes plus précises.

Description des échantillons. Méthode de mesure. — Nous disposons de deux échantillons de nitrate de plomb ayant déjà servi à des études optiques [[3], [4]]. Ils sont taillés en forme de parallélépipèdes rectangles dont les dimensions sont $6 \times 6 \times 13$ mm et $8 \times 7 \times 13$ mm.

Les faces du premier échantillon sont perpendiculaires aux directions [001], [110] et $[1\bar{1}0]$; celles du second aux directions [111], $[1\bar{1}0]$ et $[11\bar{2}]$.

Pour déterminer la vitesse des ondes ultrasonores se propageant suivant une direction du cristal, nous formons un système d'ondes stationnaires entre deux faces planes parallèles, perpendiculaires à cette direction. Les résonances successives, dont nous mesurons les fréquences, sont détectées en observant en lumière polarisée la diffraction de la lumière par les ondes ultrasonores [méthode de résonance en lumière polarisée [5]].

Résultats. — Suivant une direction quelconque du cristal, il se propage en général une onde longitudinale de vitesse V_1, et deux ondes transversales de vitesse V_2 et V_3. Suivant les directions [001] et [111] les ondes transversales sont dégénérées.

Nous avons mesuré les vitesses V_1, V_2 et V_3 pour les deux échantillons et les trois couples de faces planes parallèles.

Nous disposons donc de 16 données expérimentales pour la détermination de trois constantes. On peut s'assurer de la cohérence des résultats en calculant pour chaque direction la somme η :

$$\eta = \rho V_1^2 + \rho V_2^2 + \rho V_3^2,$$

ρ désignant la masse volumique du cristal.

Pour un cristal cubique cette somme est un invariant :

$$\eta = C_{11} + 2 C_{44}.$$

Nous avons trouvé :

	Direction de propagation.					
	[001].	[110].	$[1\bar{1}0]$.	[111].	$[1\bar{1}0]$.	$[11\bar{2}]$.
η (unité : 10^{11} dynes/cm²).......	6,46	6,45	6,45	6,46	6,45	6,48

La concordance est très satisfaisante. Des mesures de V_1, V_2 et V_3 on déduit :

$$C_{11} = (3,76 \pm 0,02).10^{11}\,\text{dynes/cm}^2,$$
$$C_{12} = (2,80 \pm 0,02).10^{11} \quad »$$
$$C_{44} = (1,35 \pm 0,01).10^{11} \quad »$$

avec

$$\rho = 4,53\ \text{g/cm}^3.$$

Ces résultats sont sensiblement différents de ceux publiés par Bhimasenachar et Seshagiri Rao ($C_{11} = 4,56$; $C_{12} = 3,09$; $C_{44} = 1,37$; unité : 10^{11} dynes/cm²). La dispersion des valeurs expérimentales de ces auteurs est élevée, mais n'explique pas les divergences avec nos résultats.

D'après nos mesures, l'anisotropie élastique caractérisée par le rapport $r = (C_{11} - C_{12})/2C_{44}$ est plus élevée encore que d'après les auteurs précédents : $r = 0,36$ au lieu de $r = 0,54$ (pour un cristal cubique élastiquement isotrope $r = 1$).

Cette anisotropie élastique considérable peut être rapprochée du comportement photoélastique remarquable des cristaux de nitrate de plomb.

(*) Séance du 8 février 1965.

(1) S. Bhagavantam et K. V. Krishna Rao, *Acta Cryst.*, 6, 1953, p. 799.
(2) J. Bhimasenachar et T. Seshagiri Rao, *Proc. Nat. Inst. Sc. Ind.*, 16, 1950, p. 235.
(3) L. Couture et J. P. Mathieu, *Ann. Phys.*, 3, 1948, p. 521.
(4) G. Poinsot et J. P. Mathieu, *Ann. Phys.*, 10, 1955, p. 481.
(5) A. Zarembowitch, *Bull. Soc. franç. Minér.*, 1965 (sous presse).

(*Laboratoire des Recherches physiques de la Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

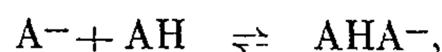
CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination potentiométrique de quelques constantes d'ionisation dans* le N, N-*diméthylformamide.* Note (*) de M. **Jean Juillard**, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude potentiométrique de tampons constitués d'un acide et de son sel de tétra-N-butylammonium permet de déterminer les constantes d'ionisation de quelques phénols dans le N, N-diméthylformamide.

Le N, N-diméthylformamide utilisé est un solvant présentant une teneur en eau inférieure à 0,005 % en poids et une conductivité de l'ordre de $3.10^{-7}\ \Omega^{-1}.\mathrm{cm}^{-1}$.

Les sels d'ammonium quaternaires nécessaires du fait de la faible solubilité des sels alcalins, à l'établissement d'équilibres ioniques ont été préparés par neutralisation d'une solution méthanolique de méthoxyde d'ammonium quaternaire [1] par l'acide correspondant. Après isolement, ces sels ont été recristallisés dans les solvants appropriés.

Quelques auteurs et paticulièrement Kolthoff et ses élèves [2] ont noté l'existence d'un équilibre d'association acide-anion en solvant polaire de constante diélectrique moyenne :



$$A^- + AH \rightleftharpoons AHA^-,$$

équilibre se superposant à l'équilibre classique de dissociation



$$AH \rightleftharpoons A^- + H^+.$$

L'étude par titrage conductimétrique des acides choisis nous a montré que seuls le paranitrophénol et le dinitro-2.5 phénol présentaient une association de type décrit. Pour ces deux phénols le pH ne peut donc être relié de façon simple au pK_A. Nous parlerons seulement de $pH_{1/2}$ à dilution infinie.

L'étude de divers tampons constitués d'acide en solution 0,01 N et du sel correspondant à la même concentration permet de déterminer les constantes d'ionisation acide par la formule

$$pK_A = pH_{\frac{1}{2}} - \log\alpha - \log\frac{\dfrac{c_{AH+} + c_{A-}}{2} + c_{H+}}{\dfrac{c_{AH+} + c_{A-}}{2} + c_{H+}} - \log f_{A-},$$

où α représente le coefficient de dissociation du sel, c_{AH}, c_{A-}, c_{H+} les concentrations respectives en acide, en anion et en proton dans la solution tampon.

Nous avons fait l'hypothèse que les constantes d'ionisation, dans le N, N-diméthylformamide, des sels utilisés étaient assez voisines pour éliminer α lors de la comparaison de deux tampons distincts de même concentration. Le facteur d'activité f_{A-} est lié à la force ionique par la loi de Debye-Hückel.

Le pH dans le N, N-diméthylformamide est défini dans l'échelle des molarités relativement au pH d'une solution de référence. Cette solution est constituée par un tampon : acide picrique 0,01 N, picrate de tétraéthylammonium 0,01 N.

Le pK_A de l'acide picrique a été déterminé par conductimétrie ([3]).

La formule précédemment écrite permet de parvenir au pH_S de cette solution.

Le pH d'un autre tampon X est obtenu par la formule

$$pH_X = pH_S + \frac{(E_X - E_S) F}{RT \operatorname{Log} 10} \quad ([4]).$$

Les potentiels E sont mesurés à l'aide du couple : électrode de verre à remplissage de N, N-diméthylformamide, électrode au calomel à jonction constituée d'une solution du solvant saturée en chlorure de potassium et en calomel.

Les valeurs ainsi obtenues se sont révélées stables et reproductibles. Toutes les mesures ont été effectuées à 25°C sous atmosphère d'azote.

Dans le tableau ci-dessous nous groupons les valeurs de pK_A obtenues, valeurs exprimées dans l'échelle des molarités. Les nombres suivis d'un astérisque correspondent à des $pH_{1/2}$ à dilution infinie.

Acide.	Sel de	pK_A.
Acide picrique	Tétraéthylammonium	1,20
Dichloro-2.6 nitro-4 phénol	Tétrabutylammonium	5,54
Dinitro-2.6 phénol	»	6,03
Dinitro-2.4 phénol	»	6,45
Dinitro-2.5 phénol	»	8,63*
Paranitrophénol	»	11,81*
Acide salicylique	Sodium	7,99

Pour les phénols la courbe des pK_A ou $pH_{1/2}$ dans le N, N-diméthylformamide en fonction du pK_A dans l'eau est une droite, si l'on excepte les points correspondant au paranitrophénol et au dinitro-2.5 phénol.

L'écart constaté dans le cas de ces deux derniers acides s'explique fort bien si l'on tient compte de l'existence d'association acide-anion. D'autre part, ce travail confirme l'opinion précédemment émise ([5]) que dans un solvant donné la capacité d'association acide-anion croît avec la densité électronique sur l'oxygène phénolique.

(*) Séance du 8 février 1965.

([1]) J. Juillard et M. L. Dondon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2535.

([2]) I. M. Kolthoff, Bruckenstein et Chantooni, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 3927.

([3]) P. G. Sears, R. K. Wolford et L. R. Dawson, *J. Electrochem. Soc.*, 103, 1956, p. 633.

([4]) R. G. Bates, *Determination of* pH, *theory and practice*, John Wiley, Londres, 1964.

([5]) J. Juillard et M. L. Dondon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1176 (communication orale).

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences, 17 ter, rue Paul-Collomp, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude des solutions d'amines tertiaires dans les diluants peu polaires.* Note (*) de MM. **Daniel Gourisse** et **Tivadar Kikindai**, présentée par M. Paul Pascal.

Les fortes variations de viscosité des solutions d'amines tertiaires dans les diluants peu polaires sont dues uniquement à la taille de ces molécules, les solutions ne présentant pas d'interactions moléculaires notables. Ceci permet d'éliminer cet effet lors de l'étude viscosimétrique des solutions des sels de ces amines, les accroissements relatifs de viscosité étant spécifiques des interactions moléculaires.

Dans une Note précédente [1] nous avons montré que les variations de viscosité lors de l'extraction de l'acide nitrique par la TLA en solution permettent de suivre l'agrégation du sel formé. Or, de fortes variations paraboliques de viscosité existent également pour les solutions de TLA. Il semble peu probable que celles-ci résultent de fortes interactions moléculaires, étant donné le faible moment dipolaire des molécules de TLA ($\varepsilon = 2{,}2$), alors que la taille de ces molécules ($V_M = 650$ cm^3) peut en être responsable. Nous avons étudié les solutions de trois amines tertiaires à chaînes non ramifiées de taille différente : tri-*n*-dodécylamine ou trilaurylamine (TLA), tri-*n*-octylamine (T_nOA) et tri-*n*-hexylamine (T_nHA).

Les relations concernant la viscosité des solutions moléculaires où les interactions moléculaires sont négligeables, sont peu nombreuses. Dans le cas où les molécules de soluté sont symétriques et suffisamment grosses par rapport aux molécules de solvant, pour être assimilées à des sphères rigides, la viscosité des solutions binaires suit la loi d'Einstein et les lois dérivées $\eta_r = 1 + 2{,}5\, C_v + \ldots$ [2] (C_v étant la concentration volumique du soluté). Dans le cas où les volumes molaires des deux constituants sont voisins, le logarithme de la viscosité est une fonction additive des fractions molaires, loi démontrée expérimentalement en 1913 [3] et retrouvée à partir de considérations thermodynamiques statistiques en 1951 [4].

Nos résultats expérimentaux indiquent que seules les solutions de TLA suivent la loi d'Einstein relative aux solutions diluées (*fig.* 1) alors que les molécules de T_nOA et T_nHA sont sans doute trop petites pour que l'assimilation à des sphères soit encore valable. Toutes les solutions présentent des déviations positives par rapport à la loi de Kendall (*fig.* 2), déviations d'autant plus fortes que le volume des molécules du soluté est plus fort, ce qui semble confirmer notre hypothèse, selon laquelle les variations de viscosité résultent de la taille de ces molécules.

Nous avons d'autre part étudié, afin de vérifier l'absence de fortes interactions moléculaires, les courbes de saturation des solutions TLA-benzène. Le benzène a été choisi préférentiellement au xylène parce que sa constante diélectrique est très voisine de celle du xylène utilisé et que sa température

de fusion est suffisamment voisine de celle de la TLA pour que nous puissions négliger les variations des enthalpies de fusion dans le domaine de température où nous travaillons. Rappelons que si une solution idéale est en équilibre avec un de ses constituants A_i à l'état solide, la fraction molaire X_i de ce constituant dans la solution suit la loi

$$\left(\frac{\partial \operatorname{Log} X_i}{\partial T}\right)_P = \frac{\overline{\Delta H}_{f,i}}{RT^2} = \frac{\Delta H_{f,i}}{RT^2},$$

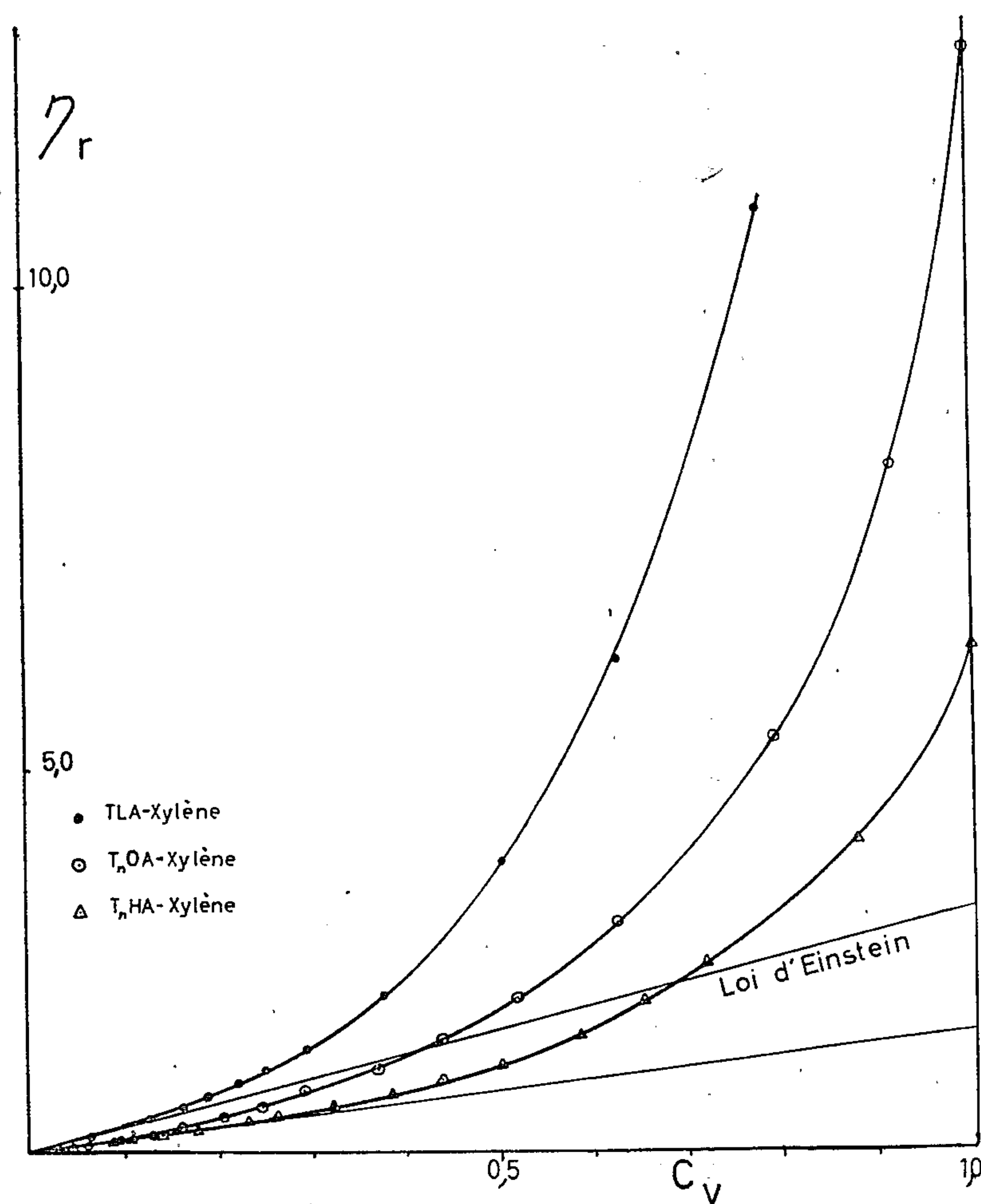


Fig. 1.

d'où, sous réserve que $\Delta H_{f,i}$ reste constant

$$\operatorname{Log} X_i = \frac{\Delta H_{f,i}}{R}\left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T}\right).$$

Nos résultats indiquent, compte tenu de l'imprécision expérimentale, que les solutions TLA-benzène sont idéales dans tout le domaine de concentration, ce qui exclut l'existence de fortes interactions moléculaires. Ceci semble confirmé par le fait que la constante diélectrique des solutions binaires est une fonction additive de la concentration volumique.

Le volume molaire des nitrates de ces amines étant constant en solution et égal à celui des amines correspondantes, on conçoit que l'effet viscosimétrique dû au volume de ces molécules sera identique à celui obtenu

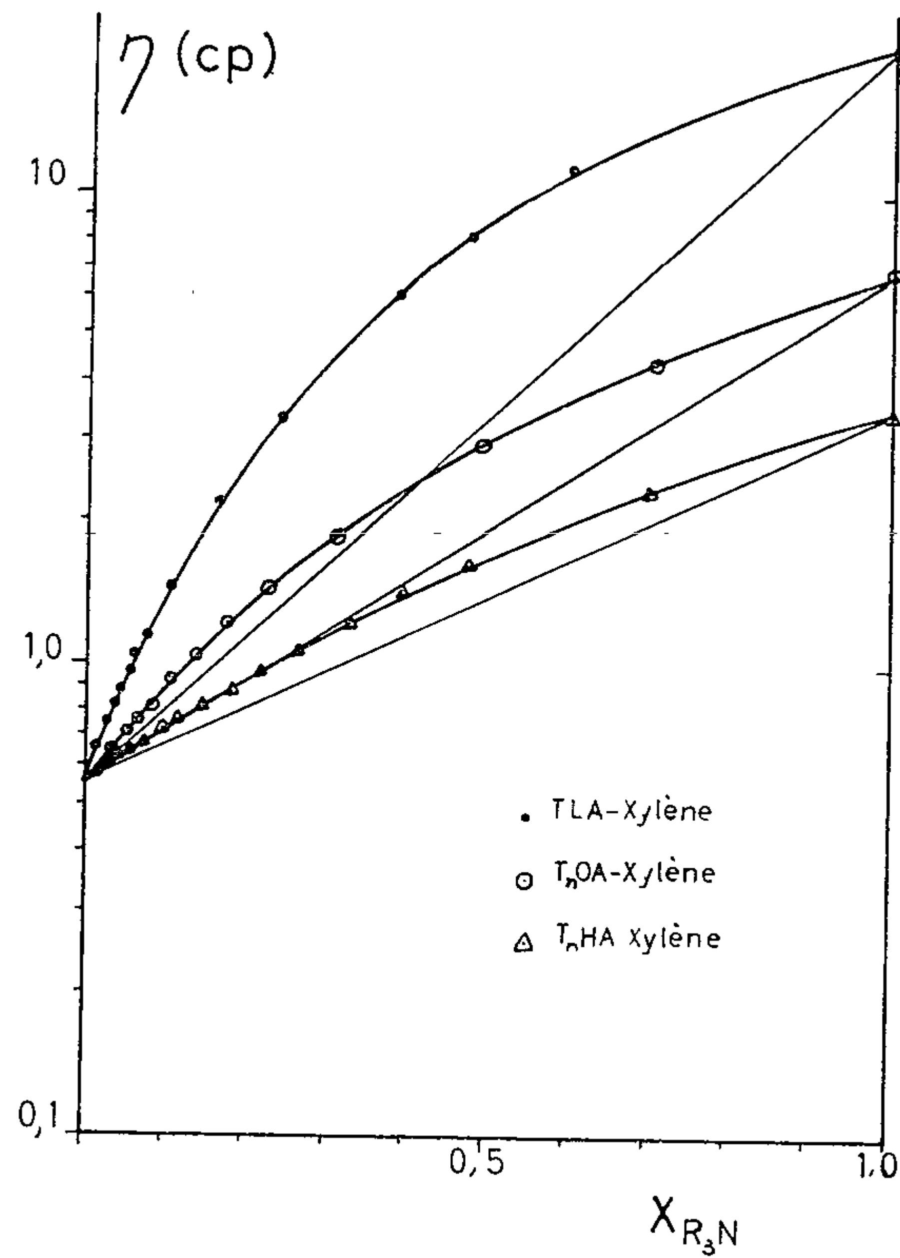


Fig. 2.

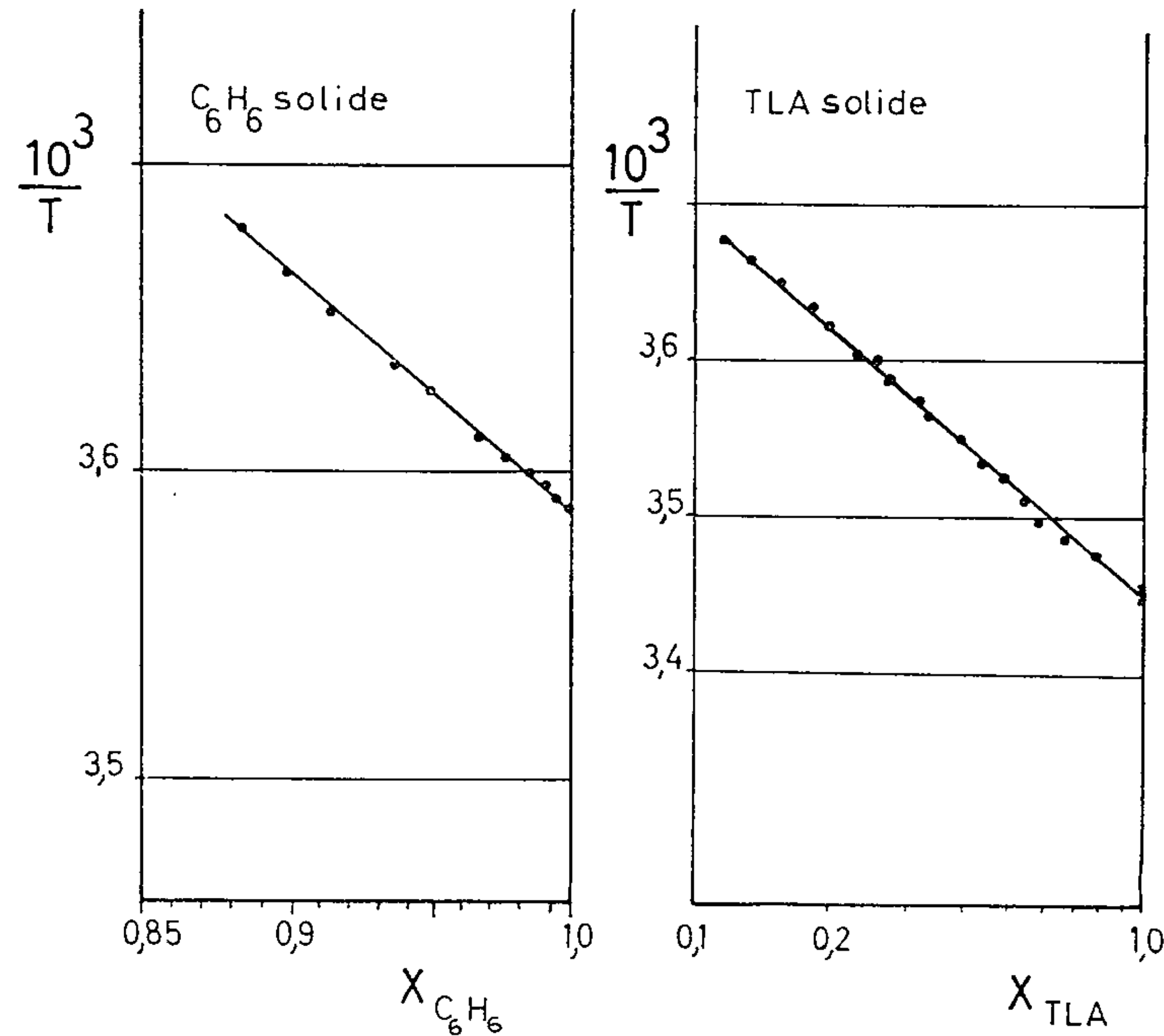


Fig. 3.

pour les solutions d'amine. Ceci explique que les accroissements relatifs de viscosité lors de la salification des amines en solution soient spécifiques des interactions moléculaires dues au fort moment dipolaire des molécules des nitrates, fait que nous avons vérifié précédemment [1].

Notations utilisées : ε, constante diélectrique; V_M, volume molaire; T, température absolue; R, constante des gaz parfaits; T_f, température de fusion; $\overline{\Delta H}_{f,i}$, variations d'enthalpie molaire partielle du constituant A_i; $\Delta H_{f,i}$, enthalpie de fusion du constituant A_i.

(*) Séance du 8 février 1965.

[1] D. Gourisse et T. Kikindai, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3874.
[2] T. F. Ford, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 1168-1174.
[3] J. Kendall, *Meddel. fran. Vet.-Akad : s. Nobelinst.*, 2, n° 25, 1913.
[4] N. L. Balazs, *Rec. Trav. Chim.* (Pays-Bas), 70, 1951, p. 412-418.

(*Département de Chimie, C. E. A., Fontenay-aux-Roses
et Laboratoire de chimie nucléaire appliquée,
École Centrale des Arts et Manufactures.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *L'effet de l'adsorption de* H_2S *sur l'autodiffusion en surface de l'argent.* Note (*) de M. **Gordon Rhead** et Mme **Janine Perdereau**, présentée par M. Georges Chaudron.

Par des mesures de transport de masse sur des surfaces d'échantillons polycristallins recuits à 850°C dans des mélanges H_2S-H_2, on trouve que la présence de soufre adsorbé produit une augmentation remarquable de la diffusion en surface du métal.

Les revues de Blakely [1] et de Gjostein [2] sur l'autodiffusion en surface ont montré que, malgré le succès des récentes techniques, plusieurs aspects du sujet ne sont pas encore bien compris. En particulier il y a peu de données sur l'effet d'une couche de gaz adsorbé sur la diffusion des atomes sous-jacents. Dans le but de combler cette lacune, nous avons choisi d'étudier la diffusion superficielle dans le système argent-sulfure d'hydrogène car les isothermes d'adsorption à haute température, mesurées récemment pour ce système par Cabané-Brouty et Oudar [[3], [4]] peuvent permettre une estimation du taux de recouvrement de la surface par le gaz adsorbé dans des conditions bien définies.

Les échantillons (argent Johnson Matthey 99,999 %) en feuille laminée, dimensions 1 $cm^2 \times 0{,}2$ mm, étaient polis mécaniquement et électrolytiquement. Un court recuit de 30 mn à 850°C sous hydrogène à 100 torr provoquait la recristallisation de l'échantillon qui était ensuite recuit pendant 6 h à la même température et sous la même pression dans un mélange H_2S-H_2 de composition choisie. L'atmosphère était préparée d'après la méthode utilisée par Oudar [5], par la décomposition sous hydrogène de sulfure de cobalt (40 % S en poids) préparé à partir de ses éléments. Suivant la température du sulfure et en utilisant les données thermodynamiques de Rosenqvist [6] il était possible d'obtenir des mélanges de composition diverse. Le mélange ainsi préparé circulait grâce à une pompe électromagnétique au-dessus de l'échantillon dans un tube de silice. La pression de H_2S était mesurée par la méthode suivante : dans une partie de l'appareil un volume du mélange était isolé et le H_2S solidifié dans un piège à la température de l'azote liquide en faisant circuler les gaz; la diminution de la pression, égale à la pression partielle de H_2S, était mesurée avec un manomètre qui reliait la partie isolée et le reste du système. Nous avons choisi comme liquide manométrique le phtalate de butyle qui ne paraissait pas réagir avec H_2S.

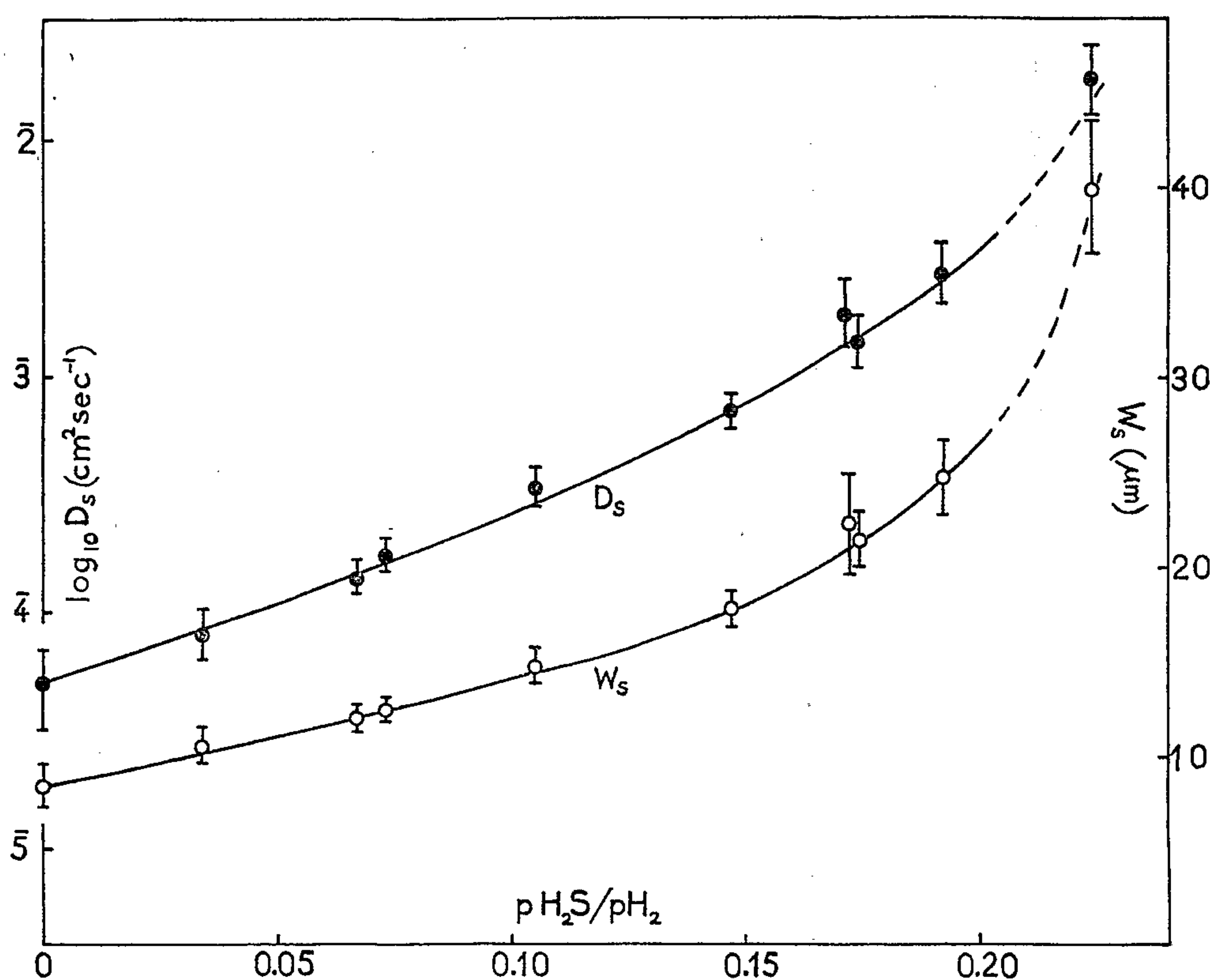
Toutes les expériences ont été faites sous des atmosphères dont la teneur en H_2S était inférieure à la tension de dissociation du sulfure à la température choisie, de sorte que la surface était toujours exempte de sulfure d'argent.

Après le traitement, la surface était examinée sous un microscope interférentiel du type Baker-Mirau qui permet de mesurer en trois dimensions

la topographie. Nous avons mesuré les largeurs des sillons des joints de grains sur chaque échantillon. Selon la théorie de Mullins ([7]) la distance W_s entre les bosses formées des deux côtés des sillons par le mécanisme de diffusion en surface est donnée par

$$W_s = 4{,}6\,(Bt)^{\frac{1}{4}}$$

où t est la durée de l'expérience, $B = D_s \gamma \nu \Omega^2/kT$, D_s est le coefficient de diffusion en surface, γ l'énergie superficielle, ν la densité superficielle des atomes, Ω le volume atomique et kT l'énergie thermique. Les premiers auteurs cités [([1]), ([2])] ont décrit en détail l'application de ce phénomène, et des changements de la topographie en général, à l'étude de la diffusion en surface.



La figure montre les valeurs de W_s après 6 h en fonction du rapport pH_2S/pH_2. Les valeurs de D_s, portées sur le même graphique étaient calculées d'après l'équation (1), en admettant pour γ une valeur de 500 ergs.cm^{-2}. Les valeurs de D_s représentent les moyennes pour toutes les orientations cristallographiques. Pour les rapports supérieurs à 0,23 l'apparition du sulfure d'argent rendait impossibles les mesures de diffusion superficielle. Nous avons vérifié quelques points par des mesures de l'élargissement des rayures sur les surfaces [*voir* Blakely ([1]), p. 421]. Les valeurs de D_s ainsi trouvées étaient en accord avec celles données par les sillons. L'influence de la présence de H_2S dans l'atmosphère gazeuse

se traduit par une augmentation de plusieurs facteurs de 10 du coefficient de diffusion superficielle du métal. Des expériences à pressions totales différentes pour le même rapport pH_2S/pH_2 ont donné les résultats identiques, ce qui prouve que la diffusion dépend essentiellement de ce rapport et non pas uniquement de la pression partielle de H_2S.

Cabané-Brouty ([4]) a mesuré les taux de recouvrement du soufre radioactif sur les faces simples de l'argent en fonction de pH_2S/pH_2 à des températures différentes. Le fait que le taux de recouvrement et la diffusion en surface dépendent du rapport pH_2S/PH_2 et pas seulement de pH_2S nous autorise à croire que l'augmentation de la diffusion est due à l'influence du soufre adsorbé. L'extrapolation des résultats de Cabané-Brouty à 850°C suggère que dans nos expériences nous nous trouvions toujours dans des conditions voisines de la saturation de la surface, au moins pour les rapports supérieurs à 1 ou 2.10^{-2}. Les résultats sont semblables à cet égard à ceux trouvés pour l'argent sous l'oxygène à haute pression ([8]). Le mécanisme de cette influence du gaz adsorbé sur la diffusion superficielle fera l'objet d'une étude plus détaillée.

(*) Séance du 8 février 1965.

([1]) J. M. Blakely, *Progress in Material Science*, 10, 1963, p. 395.

([2]) N. A. Gjostein, *Metal Surfaces : Structure Energetics and Kinetics* (*A.S.M.-A.I.M.E. Symposium*, New-York, 1962, p. 99).

([3]) F. Cabané-Brouty et J. Oudar, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5428.

([4]) F. Cabané-Brouty, *Thèse*, Paris, 1965 (sous presse).

([5]) J. Oudar, *Métaux, Corrosion et Industries*, 423, 1960, p. 397.

([6]) T. Rosenqvist, *J. Iron and Steel Inst.*, 176, 1954, p. 37.

([7]) W. W. Mullins, *J. Appl. Phys.*, 28, 1957, p. 333.

([8]) G. E. Rhead, *Acta Met.*, 13, 1965 (sous presse).

(*Laboratoire de Chimie appliquée,*
École Nationale Supérieure de Chimie, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Volumes critiques et dimensions des molécules.* Note (*) de M. **Jean-François Joliet** et Mlle **Jeanine Berthon**, présentée par M. Georges Champetier.

Les molécules, linéaires ou non, du type OA_2 et les molécules tétraédriques du type OA_4, ont un volume critique moyen qui paraît être rigoureusement le double de celui d'une maille élémentaire construite avec deux des dimensions moléculaires : D et *d*.

$$v_c = 2\,D^2 d, \qquad V_c = 2\,ND^2 d,$$

D étant la dimension perpendiculaire au plan de symétrie équidistant des atomes A, et *d*, le diamètre de l'atome central.

1. Nous avons déjà signalé [1] que le volume critique des composés dont les molécules triatomiques, linéaires ou non, sont du type OA_2, était une fonction simple de deux des trois dimensions de ces molécules :

$$V_c = 2\,D^2 d N, \tag{1}$$

où N est le nombre d'Avogadro.

Une telle molécule a deux plans de symétrie. D est la dimension perpendiculaire à celui des deux plans qui, passant par l'atome central O, est équidistant des atomes A et *d* est le diamètre de l'atome central (*fig.* 1).

D et *d* sont calculés à partir des distances interatomiques (O—A) des angles A—O—A et des rayons de Van der Waals que Pauling estime exacts à 0,05 Å près. La relation (1) montre qu'une erreur de cet ordre entraîne une erreur de 1/30 environ sur la valeur du volume critique. Or si l'on adopte, sans les corriger, les valeurs de Pauling, on obtient, comme le montre le tableau suivant, des résultats concordant parfaitement avec les résultats expérimentaux.

						V_c	
Corps.	O—A.	Forme.	R_A.	D.	*d*.	calculé.	expérimental.
CO_2......	1,16	●—●—●	1,40	5,12	3,05-3,10	94,7-97,9	94,9 ± 1
CS_2......	1,55	●—●—●	1,85	6,80	3,10	172,7	173 ± 2
SO_2......	1,43	119,5	1,40	5,27	3,70	124,1	124,8 ± 1
N_2O.....	2,31	●—●—●	$R_N = 1,5$; $R_0 = 1,4$	5,21	3	98,1	97 ± 1
H_2O.....	0,96	104,5	1,26-1,28	4,04-4,06	2,80	55,1-56,2	55,4 ± 1

Longueurs exprimées en angströms; angles en degrés; V_c en centimètres cubes.

Ainsi, dans ce cas particulier des molécules du type OA_2 tout se passe comme si, à l'état critique, la molécule occupait un prisme droit à base carrée (D^2) dans lequel elle peut, d'une part, tourner librement autour de Oz et, d'autre part, se retourner.

Pauling admet que le rayon de Van der Waals R_H de l'atome d'hydrogène varie de 1,08 à 1,34 Å. Or, on sait que la distance interatomique (X—Y) n'est pas toujours rigoureusement égale à la somme des rayons covalents des deux atomes et dépend des atomes ou groupements liés à l'un d'eux. Il est peut-être possible qu'un fait analogue se produise lorsqu'il s'agit du rayon de Van der Waals. R_H paraît dépendre de la nature de la liaison qui unit l'atome de carbone aux voisins. En définitive c'est un rayon de Van der Waals de l'ensemble (C—H) qui interviendrait dans le calcul des dimensions moléculaires. Ainsi, quand la liaison est acétylénique, $R_H \simeq 1{,}10$ Å; quand elle est éthylénique, $R_H \simeq 1{,}26$ Å; enfin, dans le cas des carbures saturés, $R_H \simeq 1{,}33$ Å.

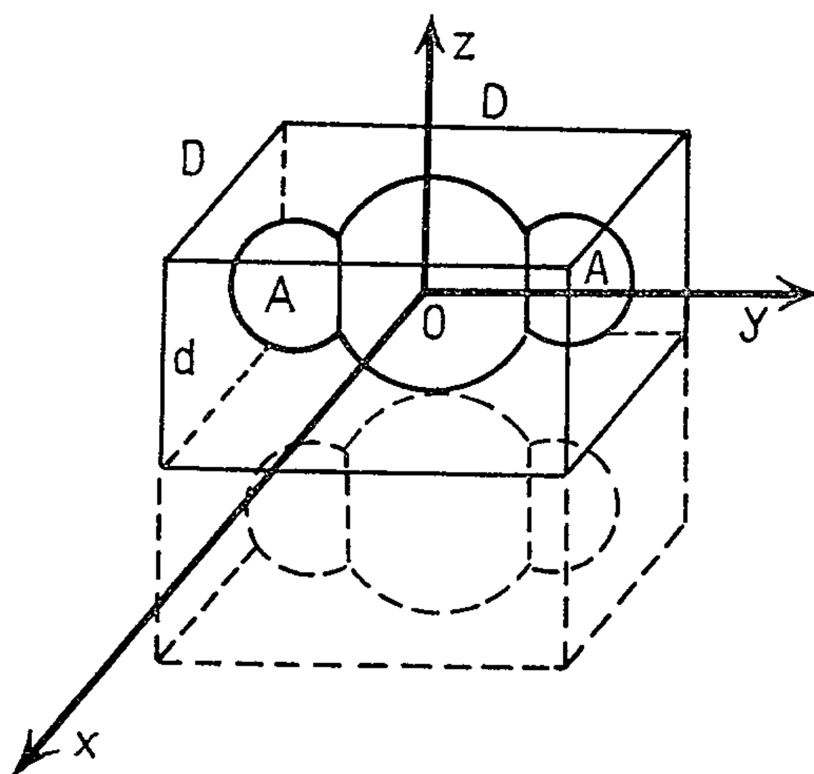


Fig. 1.

Le rayon de Van der Waals des atomes paraît d'autant plus constant que l'atome est plus lourd.

Dans le tableau suivant sont réunies les valeurs généralement admises (*a*) et celles qu'on peut calculer en posant

$$V_c = 2\,D^2\,dN,$$

V_c étant la valeur expérimentale du volume critique, en particulier, celle des volumes critiques des dérivés monohalogénés du benzène (*b*).

Atomes.	H.	C.	N.	O.	Cl.	Br.	I.	S.
(*a*)...	1,08-1,34	?	1,50	1,40	1,80	1,95	2,15	1,85
(*b*)...	1,10 1,26-1,28 1,33	1,52-1,56	1,50	1,39-1,40	1,80-1,82	1,91-1,93	2,12-2,13	1,84-1,86

2. La relation (1) peut être appliquée quand la molécule, plus compliquée, peut être considérée comme formée par l'assemblage de deux molécules du type OA_2, l'atome central étant commun. C'est le cas des molécules tétraédriques du type OA_4 (CH_4, CCl_4, $SnCl_4$). Ici, les deux plans de

symétrie sont xOz et yOz. Le plan équidistant des atomes A étant xOy, la dimension D choisie est, comme précédemment, dirigée suivant la perpendiculaire à ce plan. Elle a pour valeur

$$(O-A)\cos\frac{\alpha}{2}+R_A.$$

La molécule étant composée de deux groupements OA_2 liés en O (*fig.* 2), cette dimension doit être multipliée par 2 et

$$D=2\left[(O-A)\cos\frac{\alpha}{2}+R_A\right].$$

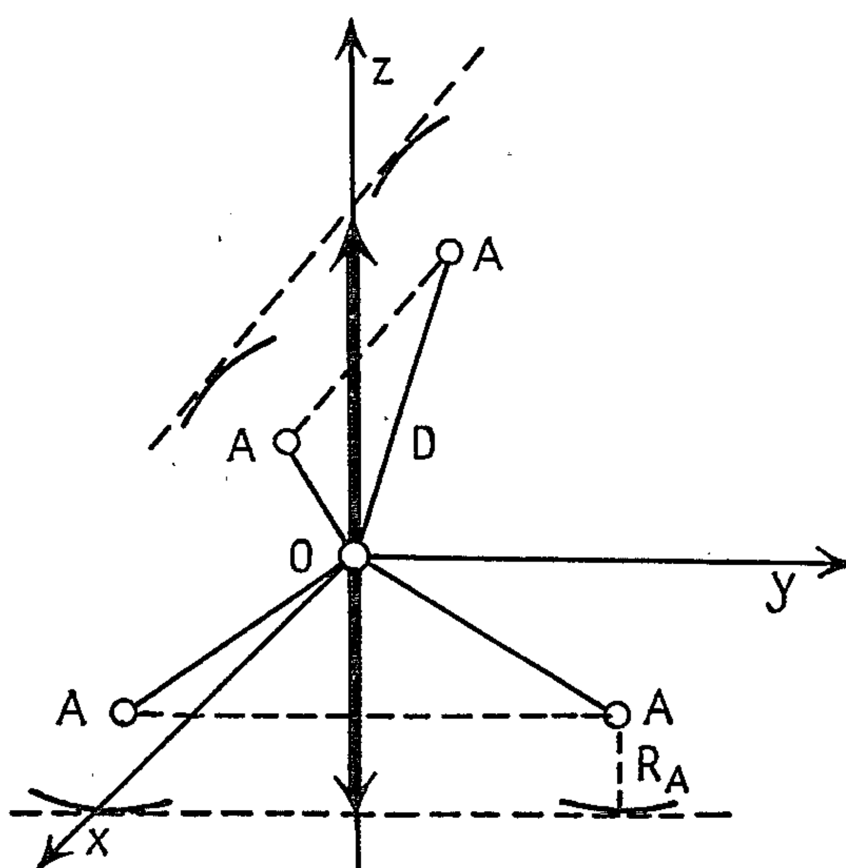


Fig. 2.

La présence du deuxième groupement « effaçant » l'atome central,

$$d=2R_A.$$

Le volume critique relatif à l'un des groupements OA_2 est alors

$$2D^2 dN$$

et celui du composé OA_4 a pour expression

$$V_c=2(2ND^2d).$$

Appliqué à CH_4, CCl_4, $SnCl_4$, le calcul donne les résultats suivants :

					V_c	
Corps.	(O—A).	α.	D.	$2R_A$.	calculé.	expérimental.
CH_4.....	1,09	109,28	3,92-3,94	2,66-2,68	98,5-100	98,8 ± 0,5
CCl_4....	1,76	109,28	5,64-5,66	3,60-3,62	276 -279	276 ± 1
$SnCl_4$...	2,33 ± 0,02	109,28	6,30-6,32	3,60-3,62	344 -349	350 ± 2
$GeCl_4$...	2,08 ± 0,03	109,28	5,98-6,06	3,62	312 -319	312 ± 3

On peut appliquer une règle analogue au calcul du volume critique des composés de la forme —$(CH_2)^n$—, chacun des groupements CH_2 pouvant être considéré comme une molécule du type OA_2 séparée du groupement voisin par une distance fixe : la longueur des liaisons C—C de la chaîne carbonée. Enfin, une relation aussi simple que la relation (1) permet de calculer le volume critique du benzène et de ses dérivés halogénés à moins de 1/200e près.

(*) Séance du 1er février 1965.
(1) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2508.

(*Laboratoire de Physique du C. S. U., rue de Genève, Limoges, Haute-Vienne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesure de la conductibilité électrique de* ZrO_2 *stabilisée à* 10 % Y_2O_3 *entre* 1000 *et* 2400°K. Note (*) de Mme **Anne-Marie Anthony**, présentée par M. Georges Champetier.

On décrit deux techniques pour mesurer la conductibilité électrique de ZrO_2-10 % Y_2O_3. En dessous de 2 000°K, la mesure est faite dans un four; au-dessus de 2 000°K, on chauffe directement l'échantillon par effet Joule. Les résultats montrent qu'il n'y a qu'un mécanisme de conduction entre 800 et 2 400°K.

La zircone de structure monoclinique subit une transformation vers 1400°K et devient quadratique avec un changement de volume d'environ 7 %. L'addition de certains oxydes, tels que Y_2O_3, à la zircone permet d'obtenir une solution solide cubique stable à toute température. Nos études [(1), (2)] sur la conductibilité électrique des oxydes réfractaires ont mis en évidence, qu'au-dessus de 2 000°K, l'atmosphère située dans un four s'ionise, par attachement sur les molécules d'oxygène des électrons émis par les parois réfractaires du revêtement. Cette ionisation du gaz court-circuite les échantillons dont on veut mesurer la résistance et les mesures dans un four deviennent délicates. Pour la mesure de la conductibilité électrique de ZrO_2,-10 % Y_2O_3, préparé à partir d'oxychlorure de zirconium (Merck) et d'oxyde d'yttrium (Laboratoire des terres rares, Bellevue), nous avons mis au point, en étroite collaboration avec le Commissariat à l'Énergie Atomique, deux techniques différentes, l'une en dessous de 2 000°K, et l'autre au-dessus de 2 000°K. Dans les deux cas, la méthode de mesure reste la même : comparer la résistance à mesurer avec une résistance connue.

Techniques de la mesure de R. — *a.* En dessous de 2 000°K : nous avons déjà décrit cette technique [(3), (4)]. Nous rappellerons brièvement que l'échantillon est monté sur un support en alumine; les amenées de courant et les prises de potentiels sont en platine à 40 % de rhodium. La température est repérée par un thermocouple Pt Rh 40-Pt Rh 10. Un poids d'environ 10 g de platine repose au sommet de l'échantillon pour améliorer les contacts platine-oxyde. L'ensemble est placé dans un four à résistance de carbone protégé par un tube d'alumine étanche. Le courant alternatif 80 Hz est utilisé et les tensions sont lues à l'aide d'un voltmètre à lampe Philips G. M. 6012 de 4 MΩ d'impédance d'entrée.

b. Au-dessus de 2 000°K : comme la plupart des oxydes deviennent conducteurs aux environs de 2 000°K, nous avons utilisé cette propriété pour chauffer directement ZrO_2-10 % Y_2O_3. Certaines précautions pour ce chauffage doivent être prises et ont déjà été discutées (1). En effet, la puissance dissipée P_d croît très vite avec la température et pour éviter

la fusion de l'échantillon, il convient d'insérer dans le circuit une résistance R_0.

On a alors

$$P_d = \frac{R}{(R+R_0)^2} V^2,$$

R, résistance de l'échantillon; V, tension aux bornes. En fonction de la température, P_d passe par un maximum T_M fonction décroissante de R_0. Pour que l'échantillon soit chauffé sans risque de détérioration, R_0 et V doivent être tels que T_M soit inférieure à la température de fusion de l'échantillon. Le schéma du montage est représenté sur la figure 1.

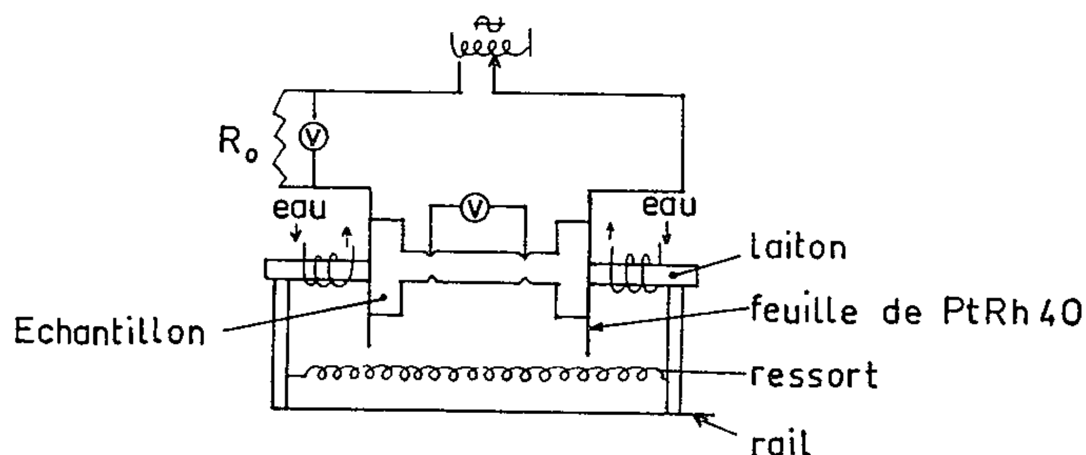


Fig. 1. — Schéma du montage au-dessus de 2 000°K.

La difficulté consiste à réaliser de bons contacts; ceux-ci doivent être à une température inférieure à 2 000°K, aussi avons-nous renforcé les extrémités de l'échantillon. Un ressort compense les phénomènes de dilatation et maintient une légère pression sur le barreau. On préchauffe l'échantillon à l'aide d'un chalumeau à gaz. Lorsque la température est d'environ 1200°K, l'échantillon devient progressivement plus lumineux. On mesure les températures au pyromètre optique.

Pour la mesure de la conductibilité électrique, on dispose sur l'échantillon de deux fils de platine à 40 % de rhodium. Il peut apparaître assez curieux qu'on ait pu obtenir des températures voisines de 2 500°K sans avoir la fusion des fils de platine. Cela tient au très fort gradient de température qui existe sur l'échantillon. C'est sûrement la détermination de la température qui limite la précision de la méthode; d'une part, le facteur émissif des oxydes réfractaires est mal connu à haute température et les corrections des températures de brillance ne sont pas toujours rigoureuses; d'autre part, l'échantillon est beaucoup plus froid à l'extérieur, donc sa résistance est plus grande et le maximum de puissance est dissipé au centre. On peut faire un calcul approché de la température T sur l'axe d'un échantillon de rayon r dans lequel est dégagée une puissance P par unité de volume et dont la conductibilité thermique est K. En régime permanent l'équation générale est

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial T}{\partial r} + \frac{P}{K} = 0,$$

la solution de cette équation est en fonction de la distance r de l'axe

$$T = T_0 + \frac{P}{4K}\left(r_0^2 - r^2\right),$$

r_0, rayon de l'échantillon, avec T_0, la température des parois extérieures.

Pour un cylindre de zircone de 0,2 cm de diamètre, la puissance rayonnée est environ de 40 W/cm² à 2 000°K et, si l'on admet une conductibilité thermique $K = 0{,}006\ \mathrm{cal.s^{-1}.cm^{-1}.cm.^{o}C^{-1}}$, on calcule au centre de l'échantillon une température de 100°C supérieure à celle des parois extérieures. Une visée pyrométrique sur l'extérieur du barreau et dans une cavité située à l'intérieur, nous a fourni expérimentalement une différence de 70°C à 1800°K. Ainsi la température lue au pyromètre doit subir d'importantes corrections.

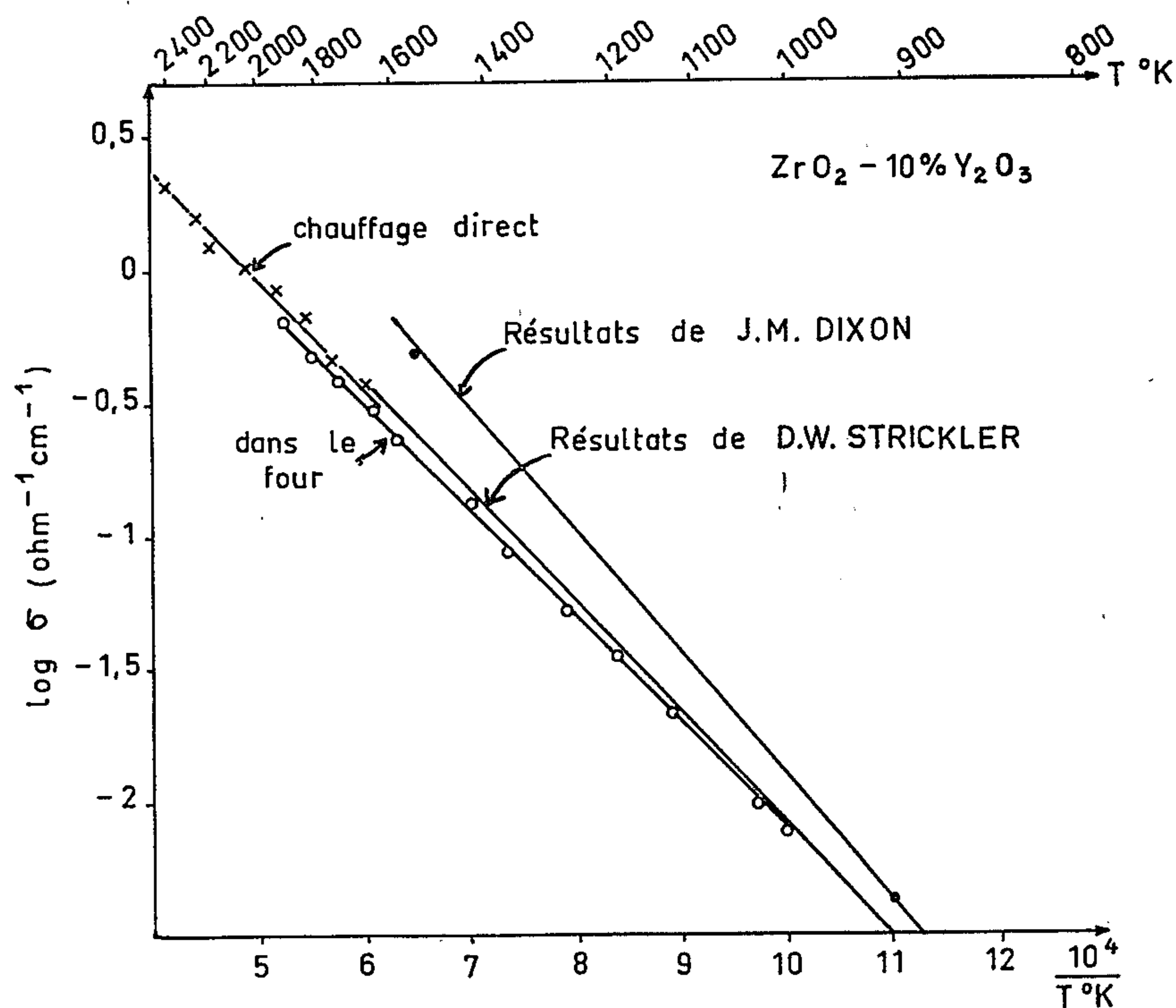


Fig. 2. — Variation de la conductibilité électrique en fonction de la température.

Nous avons comparé (*fig.* 2) les résultats obtenus avec l'une et l'autre méthode. L'examen des courbes montre que les mesures pour chaque méthode sont tout à fait reproductibles à 2 % près et que le chauffage direct de l'échantillon ne fait pas évoluer celui-ci de façon sensible. Nos deux courbes ne se superposent pas; cela tient à la mauvaise définition de la température par la méthode du chauffage direct. La mesure faite dans le four donne la résistivité du matériau à 5 % près en valeur absolue, celle faite par chauffage direct est approchée à 20 %. Nos résultats prolongent avec une très bonne précision ceux publiés par J. M. Dixon (5)

et D. W. Strickler [6], et montrent qu'entre 800 et 2 400°K, il n'y a qu'un mécanisme de conduction.

Les mesures ont été complétées par des études de l'influence de la pression partielle d'oxygène sur la conductibilité électrique. Cette influence est nulle. Par contre, des essais en courant continu (2 A/cm^2) ont permis de mettre en évidence l'électrolyse du barreau : près de la cathode, l'échantillon noircissait fortement. Ces résultats confirment le mécanisme de conduction ionique dans l'échantillon ZrO_2-10 % Y_2O_3 entre 800 et 2 400°K.

(*) Séance du 8 février 1965.

(1) J.-P. LOUP et A. M. ANTHONY, *Rev. Hautes tempér. et Réfract.*, 1, 1964, p. 15-20.
(2) J.-P. LOUP et A. M. ANTHONY, *Rev. Hautes tempér. et Réfract.*, 1, 1964, p. 193-199.
(3) A.-M. ANTHONY, *Ind. Céram.*, 532, 1961, p. 1-7.
(4) A.-M. ANTHONY, F. CABANNES et J. RENON, *Ann. Phys.*, 9, 1964, p. 1-8.
(5) J. M. DIXON, L. D. LAGRANGE, F. C. MILLER et J. T. PORTER, *J. Electrochem. soc.*, 110, n° 4, 1963, p. 276-280.
(6) D. W. STRICKLER et W. G. CARLSON, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 47, n° 3, 1964, p. 122-127.

(*Laboratoire des Échanges thermiques,*
1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Diffusion de l'hydrogène atomique dans le fer.* Note (*)

de M. **Mihran Dadian** et Mme **Simone Talbot-Besnard**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons poursuivi les études du chargement cathodique du fer au moyen des microscopes optique et électronique. Nous avons étudié la vitesse de diffusion de l'hydrogène dans le fer en fonction des différents facteurs suivants : pureté, épaisseur, perfection physique, écrouissage du métal et pureté de l'électrolyte. L'emploi du fer de très haute pureté permet une interprétation des phénomènes.

Dans une Note précédente (1), nous avions remarqué que sur un échantillon de fer de zone fondue, chargé cathodiquement, le dégagement d'hydrogène, mis en évidence par des bulles de gaz qui se forment dans de l'huile de cèdre, se fait dans une rayure tracée à la surface de l'échantillon (*fig.* 1) : l'hydrogène pénètre même dans le fer de haute pureté. Par contre, sur les fers impurs, l'hydrogène s'échappe par les soufflures, les fissures et les inclusions. Il semble que dans les fers impurs, les impuretés et les défauts jouent le rôle de sites de recombinaison de l'hydrogène atomique en hydrogène moléculaire. Dans le fer de zone fondue, l'absence d'impureté fait que la recombinaison des atomes d'hydrogène ne peut pas s'effectuer et qu'elle se produit uniquement dans les rayures par suite de la création de défauts physiques.

L'examen en microscopie électronique par transmission, confirme cette interprétation : on observe que l'hydrogène moléculaire perturbe le réseau des fers impurs en créant des dislocations, alors que dans le fer de haute pureté le réseau demeure intact : il n'est pas altéré par la diffusion des atomes d'hydrogène (2).

Nous avons mis au point un dispositif destiné à rayer nos échantillons d'une façon régulière et reproductible. Les rayures ainsi obtenues ont une profondeur moyenne de 5 à 10 μ. Nous enregistrons le temps mis par la première bulle pour apparaître depuis le début du chargement électrolytique. On remarque que la diffusion de l'hydrogène est ralentie à mesure que la pureté du métal croît. Ainsi, pour une épaisseur de 500 μ et une densité de courant de 1 A/cm^2, le temps de sortie dans une rayure est de 2 h 35 mn pour le fer Armco, de 4 h 12 mn pour le fer électrolytique et de 7 h pour le fer de zone fondue. A mesure que la pureté du fer augmente, on note une diminution du nombre de bulles, en même temps le nombre des soufflures décroît et s'annule dans le cas du fer de zone fondue.

La diffusion de l'hydrogène est aussi ralentie quand on améliore l'état structural du métal. Dans le cas du fer Armco (1) un traitement de polygonisation augmente le temps de sortie par rapport au fer recuit, toutes conditions égales par ailleurs.

Nous avons également étudié le rôle de l'épaisseur du métal sur la vitesse de diffusion de l'hydrogène dans le fer Armco. On constate que le temps de sortie de l'hydrogène augmente avec l'épaisseur (*fig.* 2). Il est important de prendre soin de la pureté de la solution de chargement car, toute trace d'impureté entraîne un temps de sortie plus court et masque le phénomène de diffusion. Ainsi on remarque qu'une addition de deux gouttes de solution saturée de SNa_2 par litre d'électrolyte, accélère considérablement la sortie de l'hydrogène, de plus, l'épaisseur de métal à traverser, de 65 μ à 1 mm,

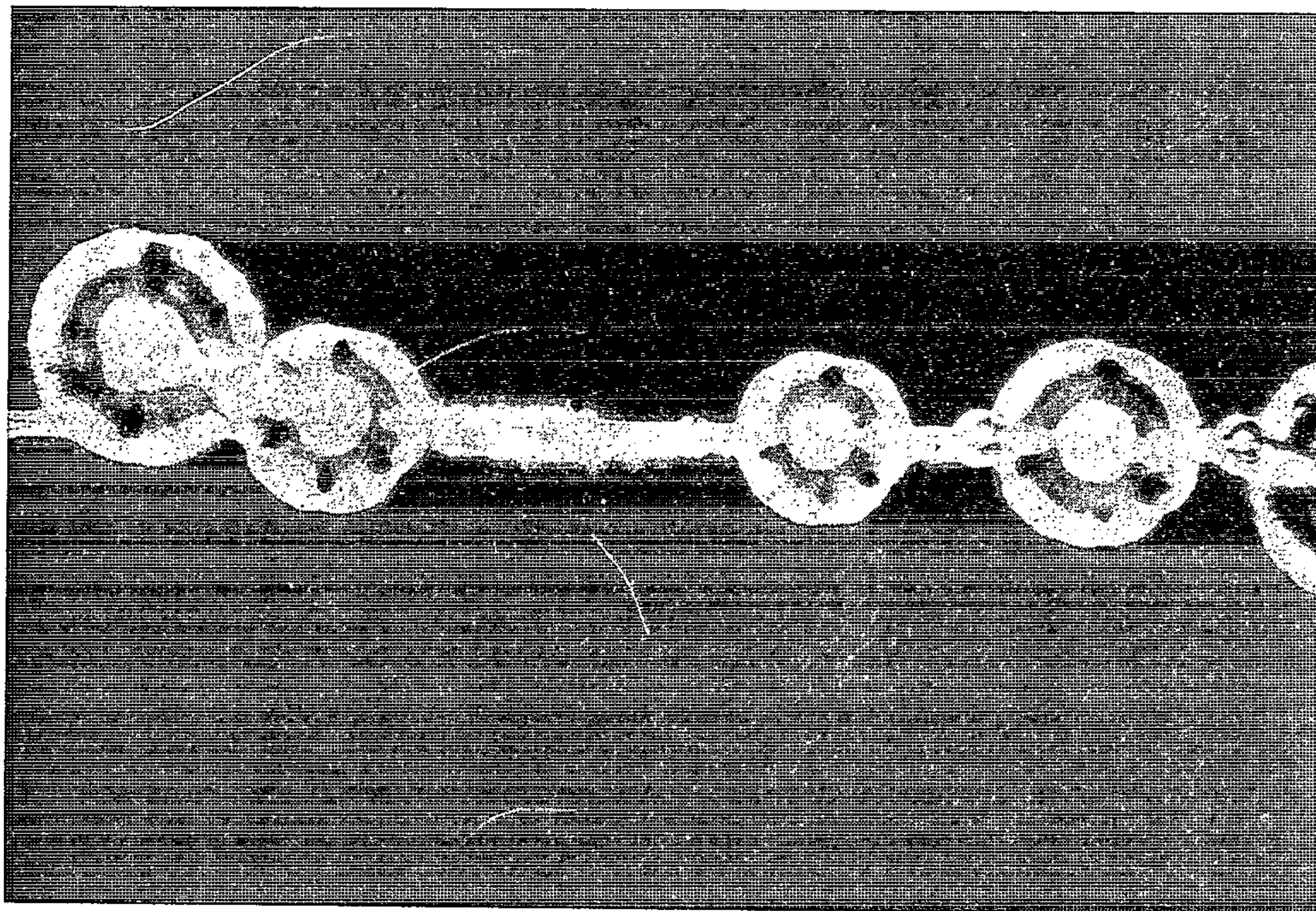


Fig. 1. — Micrographie en fond noir d'un fer de zone fondue, soumis au chargement; on observe la sortie d'hydrogène sur la rayure. (G × 100.)

ne joue pratiquement plus aucun rôle sur le temps de diffusion de l'hydrogène au travers de l'échantillon (*fig.* 2).

Des échantillons de fer Armco écrouis par traction à différents taux ont été soumis au chargement cathodique. L'hydrogène met plus de temps à traverser une même épaisseur de fer à mesure que le taux d'écrouissage augmente, jusqu'à 8 % (*fig.* 2). L'augmentation du taux d'écrouissage s'accompagne d'une diminution importante du nombre des soufflures. De même sur le fer Armco, présentant des bandes de Piobert-Lüders, on remarque une sortie abondante dans la partie de la rayure exécutée sur la région non déformée, alors que la sortie est plus tardive et faible sur la partie de la rayure située dans la bande de Piobert-Lüders. Cette expérience confirme les constatations antérieures de Duflot [3]. Dans tous les cas, on n'observe aucune sortie préférentielle par les joints des grains.

En adoptant la technique des rayures et l'emploi du fer de zone fondue, nous avons mis en évidence les différents facteurs qui conditionnent la diffusion de l'hydrogène dans le fer.

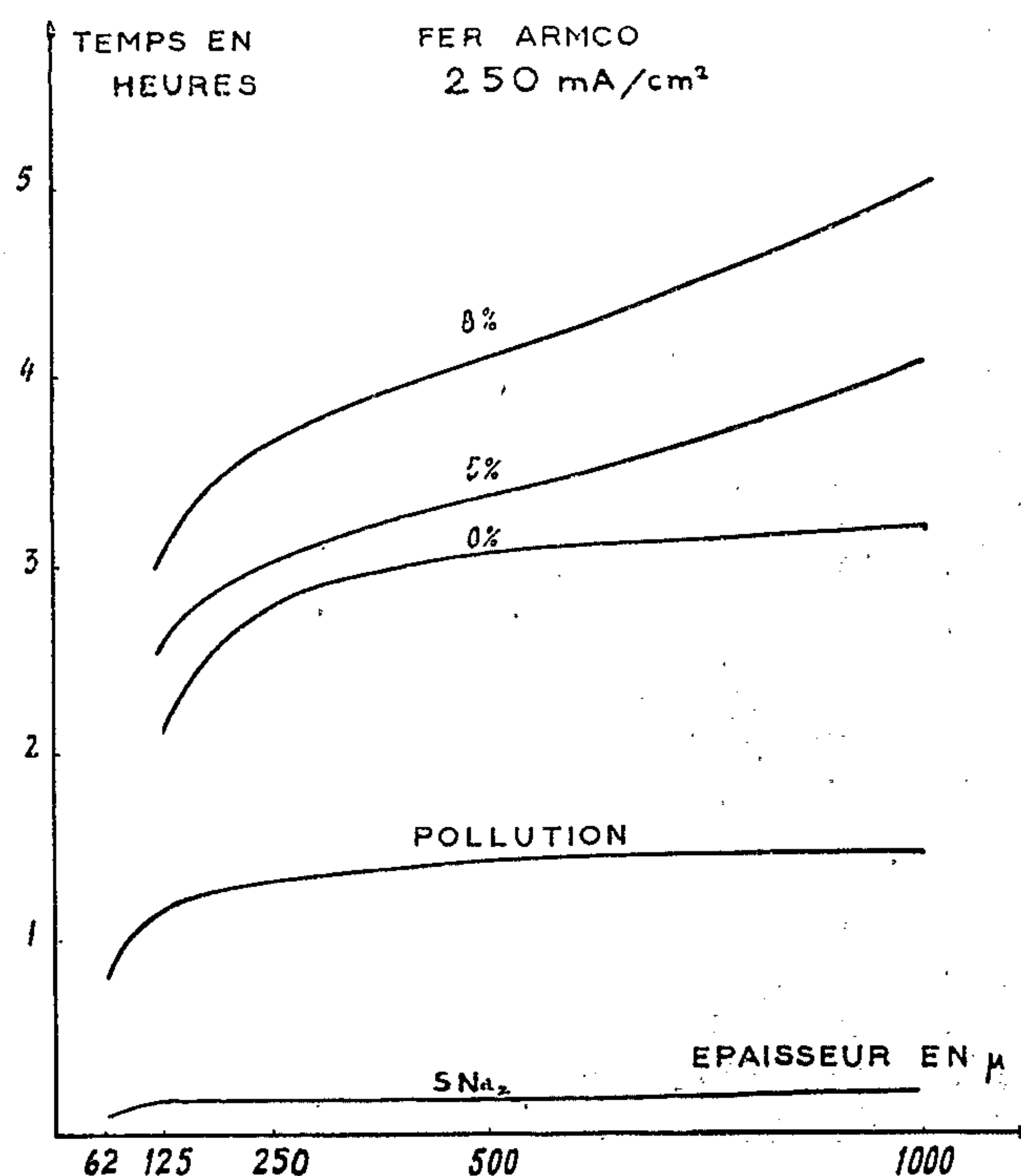


Fig. 2. — Courbes représentant le temps mis par l'hydrogène pour traverser différentes épaisseurs de fer Armco, recuit, ou préalablement écroui de 5 ou 8 %. Dans une solution polluée les temps sont plus faibles et ils sont encore diminués en présence de SNa_2. Les deux dernières courbes sont relatives au fer Armco recuit.

(*) Séance du 1er février 1965.

(1) M. Dadian et S. Talbot-Besnard, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5348.

(2) M. Dadian et S. Talbot-Besnard, *Mém. Sc. Rev. Mét.* (sous presse).

(3) J. Duflot, *Publ. scient. et tech. Min. Air*, n° 265.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S,*
15, *rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine.*)

THERMODYNAMIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Sur la thermodynamique des systèmes liquides* (Fe, Al, O); (Co, Al, O); (Ni, Al, O) *dans la zone riche en fer, cobalt ou nickel à* 1600°C. Note (*) de MM. **François Vachet**, **Pierre Desré** et **Étienne Bonnier**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs comparent les interactions Al—O dans les métaux solvants Fe, Co, Ni en se basant sur les propriétés thermodynamiques des mélanges binaires (Fe, Al); (Co, Al); (Ni, Al); (Fe, O); (Co, O); (Ni, O); à 1600°C. L'estimation des coefficients d'activité des éléments Al et O dans les différents solvants conduit au calcul des équilibres de désoxydation par Al de Fe, Co et Ni à 1600°C.

Les coefficients d'activité γ de l'oxygène et de l'aluminium, dilués dans le solvant M (Fe, Co ou Ni), sont exprimés en fonction de la composition par un développement de $\ln\gamma_0$ et $\ln\gamma_{Al}$, au voisinage de $x_{Al}=0$, $x_0=0$, limité au premier ordre

$$(1)\qquad \ln\gamma_{Al(M,O)}=\ln\gamma^{\infty}_{Al(M)}+x_{Al}\left(\frac{\partial\ln\gamma_{Al}}{\partial x_{Al}}\right)_{\substack{x_{Al}=0\\x_0=0}}+x_0\left(\frac{\partial\ln\gamma_{Al}}{\partial x_0}\right)_{\substack{x_{Al}=0\\x_0=0}}+\ldots,$$

$$(2)\qquad \ln\gamma_{O(M,Al)}=\ln\gamma^{\infty}_{O(M)}+x_0\left(\frac{\partial\ln\gamma_0}{\partial x_0}\right)_{\substack{x_{Al}=0\\x_0=0}}+x_{Al}\left(\frac{\partial\ln\gamma_0}{\partial x_{Al}}\right)_{\substack{x_{Al}=0\\x_0=0}}+\ldots.$$

Suivant la notation de Wagner (¹),

$$\varepsilon^{Al}_{Al(M)}=\left(\frac{\partial\ln\gamma_{Al}}{\partial x_{Al}}\right)_{\substack{x_{Al}=0\\x_0=0}},\qquad \varepsilon^{0}_{0(M)}=\left(\frac{\partial\ln\gamma_0}{\partial x_0}\right)_{\substack{x_0=0\\x_{Al}=0}},$$

$$\varepsilon^{0}_{Al(M)}=\left(\frac{\partial\ln\gamma_{Al}}{\partial x_0}\right)_{\substack{x_{Al}=0\\x_0=0}}=\left(\frac{\partial\ln\gamma_0}{\partial x_{Al}}\right)_{\substack{x_{Al}=0\\x_0=0}},$$

Les deux premiers termes des développements sont caractéristiques des binaires (Al, M) et (O, M). Les termes de rang 3 font intervenir le coefficient d'interaction $\varepsilon^{0}_{Al(M)}$ spécifiquement ternaire. A l'heure actuelle, seul le paramètre $\varepsilon^{0}_{Al(Fe)}$ relatif au solvant fer à 1600°C est connu. Pour calculer les coefficients d'activité de l'aluminium et de l'oxygène dans les solvants Co et Ni, il est donc indispensable d'estimer $\varepsilon^{0}_{Al(Co)}$ et $\varepsilon^{0}_{Al(Ni)}$. Nous proposons l'expression suivante, exempte de la restriction impliquée par le modèle des solutions régulières :

$$(3)\qquad \Delta G^{ex}=f(x_{Al})\,x_{Al}x_M+g(x_0)\,x_0x_M+h\,x_0x_{Al}.$$

Pour une température donnée, $f(x_{Al})$ et $g(x_0)$ sont respectivement des fonctions continues de x_{Al} et de x_0, h est une constante caractéristique du système (Al, O). C'est un paramètre ajustable qui peut s'identifier aux

coefficients d'activité limites $\gamma^{\infty}_{O(Al)}$ ou $\gamma^{\infty}_{Al(O)}$ suivant que le mélange est concentré ou dilué en aluminium. Calculons à partir de l'équation (3) :

$$(4) \qquad \varepsilon^{O}_{Al(M)} = \frac{h}{RT} - \left[\lim_{\substack{x_{Al} \to 0 \\ x_O \to 0}} f(x_{Al}) + \lim_{\substack{x_{Al} \to 0 \\ x_O \to 0}} g(x_O) \right];$$

$$\lim \Delta\overline{G}^{xs}_{Al(M,O)} = RT \ln \gamma^{\infty}_{Al(M,O)} = \lim_{\substack{x_{Al} \to 0 \\ x_O \to 0}} f(x_{Al}) = RT \ln \gamma^{\infty}_{Al(M)},$$

$$\lim \Delta\overline{G}^{xs}_{O(Al,M)} = RT \ln \gamma^{\infty}_{O(Al,M)} = \lim_{\substack{x_O \to 0 \\ x_{Al} \to 0}} g(x_O) = RT \ln \gamma^{\infty}_{O(M)};$$

$$\varepsilon^{O}_{Al(M)} = \frac{h}{RT} - [\ln \gamma^{\infty}_{Al(M)} + \ln \gamma^{\infty}_{O(M)}].$$

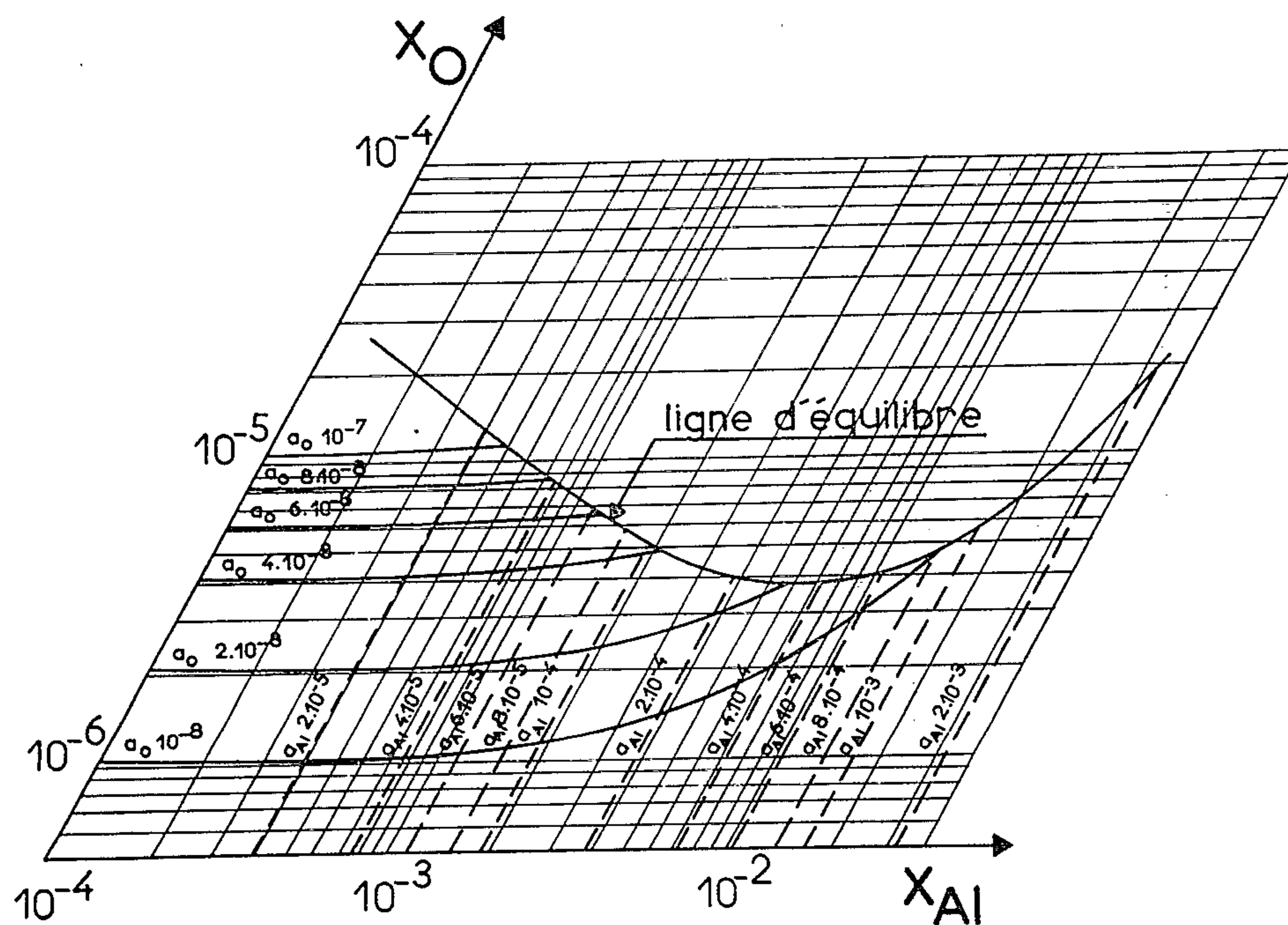


Fig. 1. — Solvant « fer ».
× Fractions atomiques;
— — Lignes d'isoactivité.

En calculant l'expression entre crochets à partir des données expérimentales disponibles pour les trois systèmes étudiés, on observe que celle-ci est sensiblement constante et voisine de — 7,50.

M.	$\ln \gamma^{\infty}_{Al(M)}$.	$\varepsilon^{Al}_{Al(M)}$.	$\ln \gamma^{\infty}_{O(M)}$.	$\varepsilon^{O}_{O(M)}$.	$\ln \gamma^{\infty}_{Al(M)} + \ln \gamma^{\infty}_{O(M)}$.
Fe.........	—2,94	6,74	—4,56	0	—7,50
Co........	—5,30	9,11	—1,78	0	—7,08
Ni.........	—6,95	8,99	—0,96	0	—7,91
Réf.....	Vachet et coll. (2)		Tankins et coll. (3)		

Dans la limite de cette approximation, $\varepsilon^{O}_{Al(M)}$ peut être considéré comme indépendant du métal solvant Fe, Co ou Ni, ce qui nous conduit à adopter

pour les systèmes (Co, Al, O) et (Ni, Al, O) la valeur expérimentale connue pour le système (Fe, Al, O) à 1600°C ([4]). Il est en conséquence possible d'estimer les activités des constituants Al et O dans les solvants Fe, Co et Ni à 1600°C, traduites en courbes d'iso-activité sur les figures 1, 2 et 3.

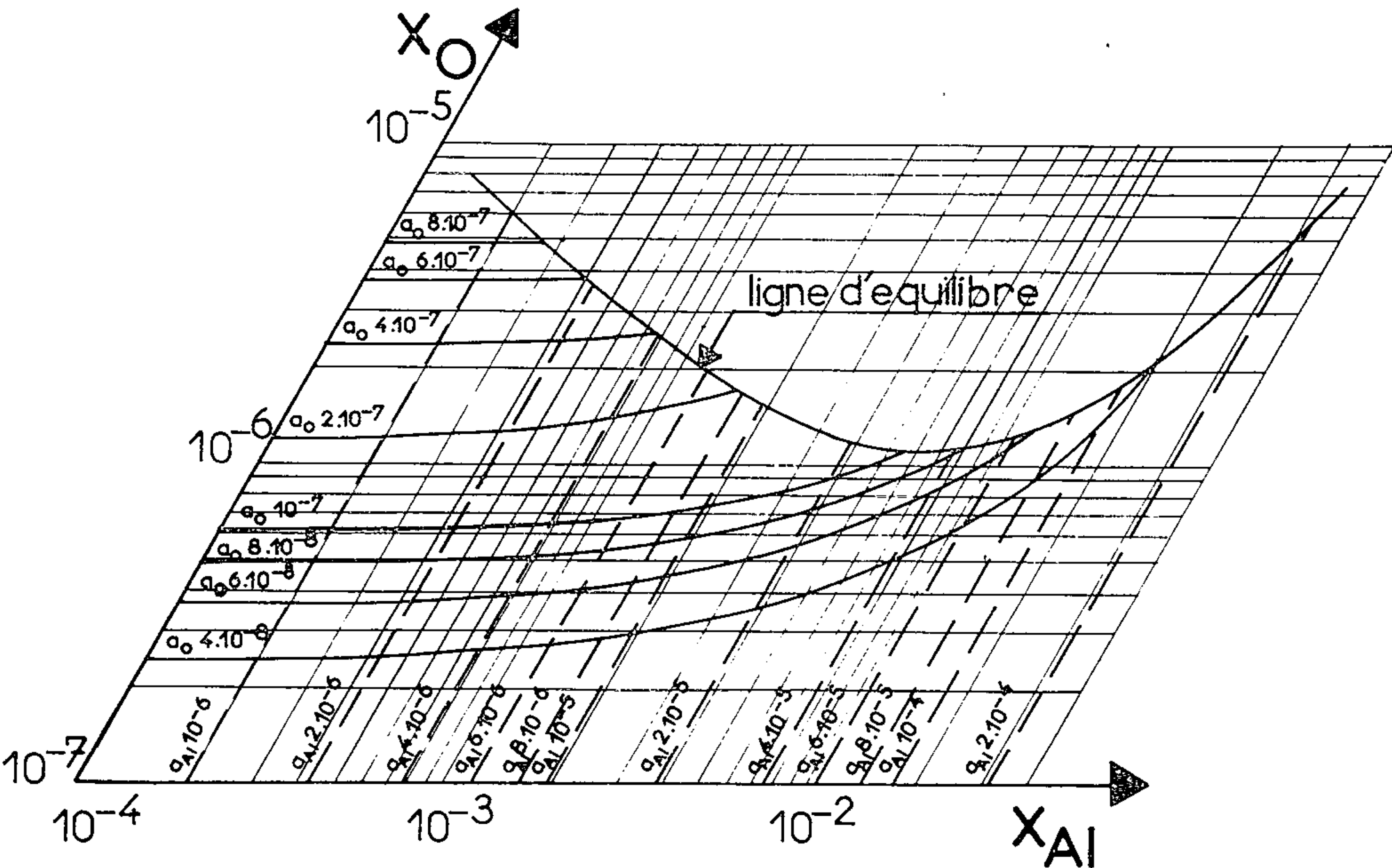


Fig. 2. — Solvant « cobalt ».

× Fractions atomiques;

— — Lignes d'isoactivité.

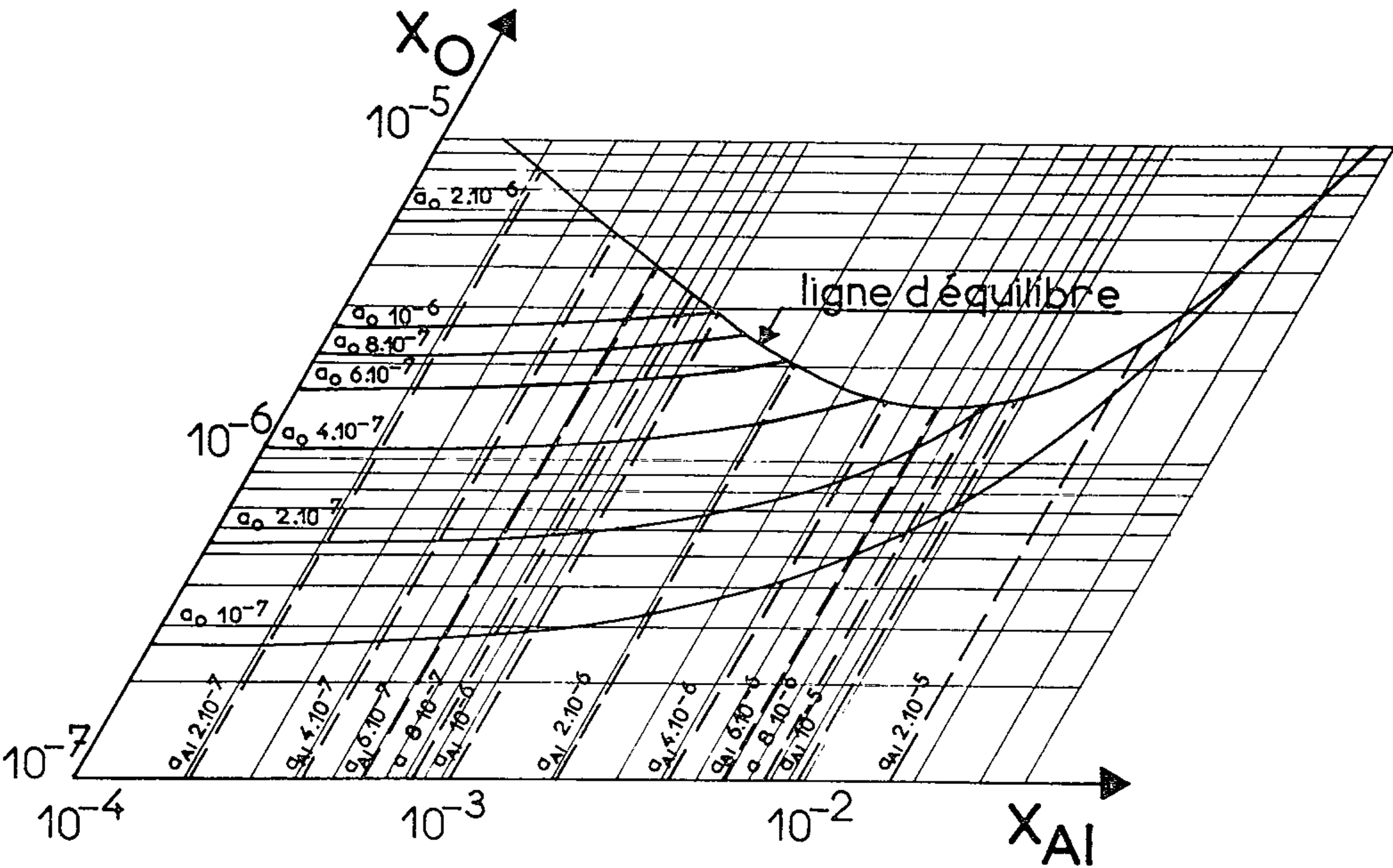


Fig. 3. — Solvant « nickel ».

× Fractions atomiques;

— — Lignes d'isoactivité.

Nous pouvons alors comparer les équilibres de désoxydation de Fe, Co et Ni par l'aluminium à 1600°C suivant le processus



$$2((\mathrm{Al}))_M + 3((\mathrm{O}))_M \rightleftharpoons \langle \mathrm{Al_2O_3} \rangle$$

traduits par les relations (5), (6), (7), représentées sur les figures 1, 2, 3.

(5) $95,6 x_O - 3 \log x_O = 2 \log x_{Al} - 137,6 x_{Al} + 21,52$ Solvant Fe;

(6) $95,6 x_O - 3 \log x_O = 2 \log x_{Al} - 135,5 x_{Al} + 23,09$ Solvant Co;

(7) $95,6 x_O - 3 \log x_O = 2 \log x_{Al} - 135,6 x_{Al} + 22,72$ Solvant Ni.

Les courbes notées « ligne d'équilibre » limitent le domaine de précipitation de Al_2O_3 à 1600°C. On remarque l'existence d'un minimum de la teneur en oxygène très prononcé dans les trois cas. Ce fait a été effectivement constaté expérimentalement lors de la désoxydation du fer par l'aluminium (4). La position relative des courbes laisse penser, *a priori*, que, pour une même teneur en aluminium, la désoxydation du nickel et du cobalt est plus complète que pour le fer.

(*) Séance du 1er février 1965.

(1) C. Wagner, *Thermodynamics of alloys*, Addison Wesley Press, 1952.

(2) F. Vachet, P. Desré et E. Bonnier, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 453.

(3) E. S. Tankins, N. A. Gokcen et G. R. Belton, *Trans. A. I. M. E.*, 230, 1964, p. 820-827.

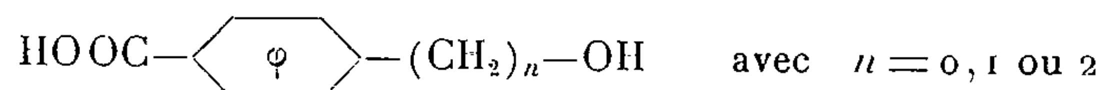
(4) J. C. d'Entremont, D. L. Guernsey et J. Chipman, *Trans. A. I. M. E.*, 227, 1963, p. 14-17.

(*École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrométallurgie, Grenoble, Isère.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Copolycondensation des acides amino-11 undécanoïque et p-hydroxyméthylbenzoïque.* Note (*) de M. **Bruno Jasse**, présentée par M. Georges Champetier.

Propriétés physiques et structurales des copolyesteramides obtenus par copolycondensation en masse des acides amino-11 undécanoïque et *p*-hydroxyméthylbenzoïque.

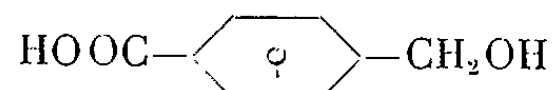
La polycondensation de l'acide amino-11 undécanoïque et les propriétés du polyundécanamide formé ont été étudiées par R. Aclion [1] tandis que la cinétique de la réaction a été établie par R. Vergoz [2]. La polycondensation des acides-alcools du type



a fait l'objet de divers travaux [[3], [4], [5]]. Elle conduit a des polyesters ayant des températures de fusion élevées, utilisables comme fibres textiles de propriétés intéressantes.

La présente Note concerne la copolycondensation d'un aminoacide et d'un acide alcool conduisant à un copolyesteramide.

L'acide amino-11 undécanoïque a été fourni par la Société Organico. L'acide *p*-hydroxyméthylbenzoïque



a été préparé par la méthode de Case [6] utilisant le nitrile *p*-toluique obtenu à partir de la *p*-toluidine. Une bromuration conduit au *p*-bromométhyl-benzonitrile qui, par hydrolyse, fournit l'acide alcool F 180-182°C.

La copolycondensation de l'aminoacide et de l'acide alcool a été effectuée dans une jaquette thermostatique [7] à 230°C sous courant d'azote pendant 24 h, puis poursuivie sous pression de 4 mm de mercure à 255°C pendant 24 h.

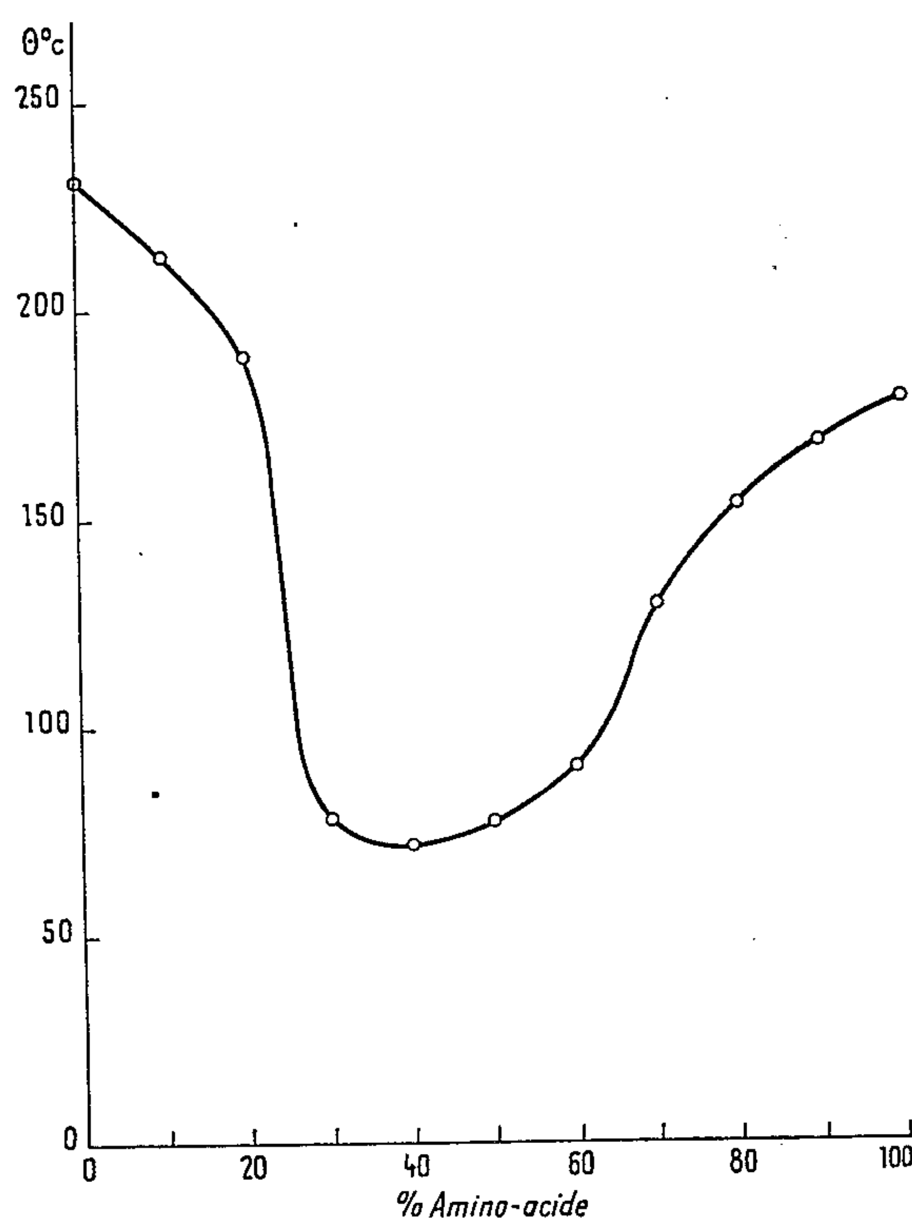
Les copolyesteramides obtenus présentent l'aspect de résines plus ou moins translucides selon le pourcentage d'aminoacide qu'elles contiennent. Ils sont filables à l'état fondu et certains sont étirables à froid.

Les mesures de températures de fusion ont été effectuées au microscope polarisant à platine chauffante. La fusion est en général peu franche et s'étale sur plusieurs degrés. La température, prise comme température de fusion correspond à la disparition des dernières parties cristallines quand la substance présente une certaine cristallinité. Dans les autres cas il s'agit d'une température moyenne correspondant à l'étalement de la substance solide.

La courbe représentant la variation des températures de fusion en fonction du pourcentage de motifs aminoacide dans le copolymère présente

un minimum très prononcé, comme dans le cas des copolymères comportant des motifs monomères non isomorphes. Il est intéressant de noter que les copolycondensats contenant de 10 à 20 % d'aminoacide sont initialement totalement amorphes. Ils manifestent deux températures de fusion successives. La première aux environs de 100°C correspond à la fusion du copolyesteramide amorphe; si l'on continue de chauffer, le copolymère fondu cristallise avec formation de sphérulites et présente ensuite une deuxième température de fusion beaucoup plus élevée que la précédente.

C'est cette dernière température qui a été alors choisie comme température de fusion et reportée sur la figure.



Point de fusion des copolyundécanamide-p-hydroxyméthylbenzoates.

L'étude par diffraction des rayons X des copolycondensats a différentes teneurs en aminoacide conduit aux observations suivantes.

Le poly-p-hydroxyméthylbenzoate possède une structure cristalline. A l'état non étiré, il donne un cliché de poudre. Les distances réticulaires diffèrent nettement de celles que donnent les polyesters aliphatiques. La structure cristalline paraît se rapprocher de celle du polytéréphtalate d'éthylène-glycol. Les copolyesteramides donnent un halo diffus correspondant à une structure amorphe, mais après un recuit convenable ou par un refroidissement très lent à partir de leur état fondu, ceux qui sont riches en aminoacide ou en acide alcool paraissent susceptibles d'acquérir une certaine cristallinité.

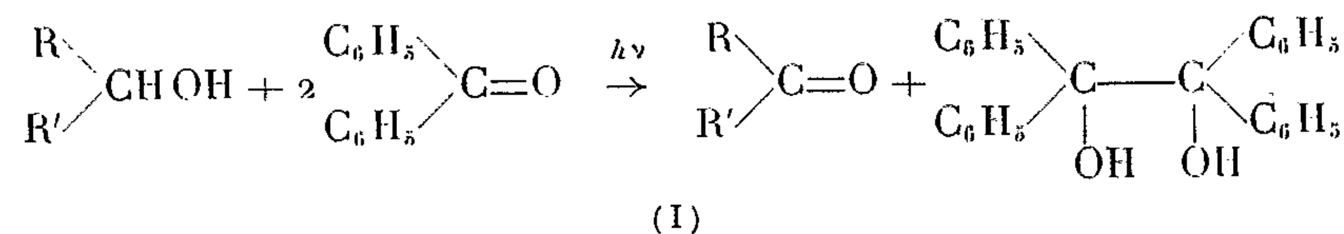
(*) Séance du 25 janvier 1965.
(1) R. Aelion, *Ann. Chim.*, 3, 1948, p. 5.
(2) R. Vergoz, *Ann. Chim.*, 8, 1953, p. 101.
(3) J. R. Whinfield, *Nature*, 158, 1946, p. 930.
(4) J. G. Cook, J. T. Dickson, A. R. Lowe et J. R. Whinfield, Brit. Pat. n° 604 985, 1948.
(5) J. G. Cook, J. T. Dickson, A. R. Lowe et J. R. Whinfield, U. S. Pat. n° 2.471.023, 1949.
(6) Einhorn et Ladisch, *Ann.*, 310, 1900, p. 203; Freidlander et Masczyc, *Ber.*, 28, 1895, p. 1144; Salkind, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 46, 1914, p. 509.; Case. *J. Amer. Chem. Soc.*, 47, 1925, p. 1144 et 3004.; Quelet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 53, 1933, p. 234.
(7) M. Lavalou, *Ann. Chim.*, 6, 1961, p. 835.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire,*
École Supérieure de Physique et de Chimie,
10, *rue Vauquelin, Paris,* 5e.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Oxydation photocatalytique de l'alcool polyvinylique par la benzophénone.* Note (*) de MM. **Yves Trudelle** et **Jean Néel**, présentée par M. Georges Champetier.

Dissous dans un mélange eau-acide acétique, l'alcool polyvinylique peut être partiellement oxydé par la benzophénone, sous l'action de la lumière ultraviolette avec formation de fonctions carbonyle. On observe simultanément une dégradation du polymère au cours de laquelle apparaissent des extrémités de chaîne de nature carboxylique qui se lactonisent ou s'engagent dans des liaisons ester intermoléculaires. Le bilan de la réaction montre qu'il s'agit là d'une oxydation parasite qui se produit pendant la séparation du polymère modifié.

1. *Introduction.* — On sait que les alcools secondaires peuvent être oxydés par la benzophénone sous l'action de la lumière ultraviolette [1]



$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>\!CHOH + 2\,\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!C{=}O \xrightarrow{h\nu} \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>\!C{=}O + \begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!\underset{OH}{C}-\underset{OH}{C}\!<\!\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix} \qquad (I)$$

Nous avons cherché à utiliser cette transformation pour oxyder partiellement l'alcool polyvinylique [2].

2. *Résultats expérimentaux.* — Le mélange acide acétique (4 vol)-eau (1 vol) est un solvant commun à l'alcool polyvinylique et à la benzophénone.

Des solutions ont été préparées en mélangeant 50 ml d'une solution aqueuse d'alcool polyvinylique à 8,80 % ou à 9,33 % suivant le cas (Rhodoviol B. S. 10, Rhône-Poulenc, D. P. = 800, 1,5 % acétylé), 200 ml d'acide acétique et environ 3 g de benzophénone. Elles ont été soumises à l'action du rayonnement ultraviolet émis par une lampe plongée, ainsi

Tableau I.

			Analyse du polymère oxydé isolé.	
Essai.	Durée de l'irradiation (h).	Quantité d'oxydant ajouté pour 100 motifs (4 400 g) de polymère (*) (électrons-gramme).	Nombre de fonctions >C=O pour 100 motifs (**).	Nombre de fonctions $-CO_2H$ pour 100 motifs (***).
A........	72	17	5,30	5,5
B........	72	17	7,50	11,6
C........	60	18	2,34	2,75

(*) Valeur calculée à partir de la quantité de benzophénone initialement introduite dans le milieu (1 mole de benzophénone = 1 électron-gramme).

(**) Dosage par réaction sur le chlorhydrate d'hydroxylamine.

(***) Saponification par la potasse et dosage en retour de l'alcali en excès. Cette méthode permet d'atteindre les carboxyles lactonisés. Les résultats sont corrigés en tenant compte de la présence des groupes ester acétique contenu dans le polymère traité et dont la fréquence a été préalablement évaluée par distillation de l'acide acétique déplacé par l'acide paratoluènesulfonique.

que le récipient réactionnel, dans un bain d'eau thermorégularisé à 25°C (lampe à immersion, à enveloppe de quartz, type P. L. 321). Les expériences ont été effectuées sous azote. Après séparation, on a dosé, dans le polymère oxydé, les fonctions $>C=O$ et $-COOH$. Les résultats sont rassemblés dans le tableau I.

La viscosité du mélange réactionnel diminue assez peu au cours de l'irradiation. Dans l'expérience C par exemple, les viscosités spécifiques réduites, mesurées avec des solutions dont la concentration en polymère était fixée à 0,933 g pour 100 ml, furent respectivement évaluées à 0,693, 0,540 et 0,527 $ml.g^{-1}$ avant, puis après irradiation et après redissolution du polymère oxydé préalablement isolé par précipitation. En l'absence de benzophénone, l'irradiation n'entraîne, dans les mêmes conditions, aucune variation notable de la viscosité.

La réaction d'oxydation photocatalytique étudiée s'accompagne d'un léger jaunissement de la solution et d'une précipitation. On sépare, après une filtration lente, une solution S et un insoluble P. S contient, entre autres, le polymère oxydé. Celui-ci peut être séparé, soit par lyophilisation de la solution S et extraction des impuretés au benzène, soit par des précipitations répétées à l'acétone. Cette seconde phase de la préparation s'accompagne inévitablement d'un contact prolongé avec l'air. On obtient ainsi les échantillons d'alcool polyvinylique oxydé qui sont ensuite soumis à l'analyse. Ils sont légèrement colorés en jaune, ce qui est lié à un début de déshydratation intramoléculaire. Le solide P est principalement constitué par du benzopinacol (F 215°C après recristallisation dans le benzène) qui apparaît conformément à l'équation (I).

La lenteur de la filtration, particulièrement dans l'essai B, nous a conduits à introduire une variante au cours de l'essai C. Le polymère a été précipité par l'acétone directement à partir du mélange réactionnel. La benzophénone et le pinacol passent en solution acétonique. Une seconde précipitation termine la purification du polymère.

3. *Interprétation et conclusions.* — L'oxydation de l'alcool polyvinylique par la benzophénone, photocatalysée par la lumière ultraviolette, provoque initialement une transformation partielle des groupes alcool secondaire du polymère en fonctions carbonyle. La benzophénone est simultanément réduite en pinacol conformément à l'équation (I).

— Cette réaction s'accompagne d'une dégradation du composé macromoléculaire avec apparition d'extrémités carboxyliques. Le bilan de l'oxydoréduction montre que cette dernière évolution est due à l'intervention d'un oxydant étranger au système et qui est vraisemblablement l'air atmosphérique qui entre en contact du mélange réactionnel au cours des opérations de séparation. Dans l'essai A par exemple, la quantité d'oxydant indispensable à la formation de 5,3 groupes carbonyle et de 5,5 fonctions carboxyle pour 100 motifs peut être évaluée à 40 électrons-

gramme alors que la benzophénone introduite ne peut en apporter que 17 environ. On remarque au contraire que si l'on opère de façon à éviter cette réaction parasite (essai C) l'état d'oxydation du polymère est considérablement diminué. Il apparaît en outre que le polymère isolé à l'état pur n'est plus spontanément oxydable par l'air.

— Les réactions secondaires d'oxydation et de dégradation du polymère sous l'action conjuguée de l'oxygène atmosphérique et de la benzophénone excédentaire mettent en jeu des processus radicalaires qui ont été antérieurement mis en évidence sur des cas plus simples ([3]).

— Dans les conditions où nous avons opéré, les fonctions carboxyle qui apparaissent s'engagent immédiatement dans des cycles lactoniques ou dans des liaisons ester intermoléculaires. Ceci est montré par deux faits. D'une part, la viscosité du polymère modifié n'est que légèrement inférieure à celle du polymère initial. D'autre part, le dosage direct à l'alcali du polymère modifié ne révèle aucun taux d'acidité libre.

— La coloration jaune des produits purifiés est due à une légère réaction de déshydratation intramoléculaire qui provoque la formation de doubles liaisons éthyléniques conjuguées avec les groupes carbonyle.

— L'examen des spectres infrarouges obtenus avec des échantillons de polymère oxydé dispersés dans des pastilles de bromure de potassium confirme la présence d'un nombre important d'oscillateurs $>C=O$.

(*) Séance du 8 février 1965.

([1]) G. Ciamician et P. Silber, *Ber.*, 33, 1900, p. 2911; 34, 1901, p. 1530-1537; 44, 1911, p. 1280; 48, 1915, p. 193.

([2]) Y. Trudelle et J. Néel, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4267 et 4542.

([3]) V. Franzen, *Ann. Chem.*, 663, 1960, p. 1. — G. O. Schenck et H. D. Becker, *Angew. Chem.*, 70, 1958, p. 504. — J. L. Bolland et H. P. Cooper, *Nature*, 17, 1953, p. 423; *Proc. Roy. Soc. London*, A, 225, 1954, p. 405. — H. L. Bäckström, *The Svedberg* (Mem. Vol.), 1944, p. 45.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire,*
École Supérieure de Physique et Chimie,
10, *rue Vauquelin, Paris,* 5e
et *Laboratoire de Chimie industrielle organique, Faculté des Sciences,*
1, *rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Masse moléculaire du polyacétaldéhyde.* Note (*) de M. **Philippe Lacroix**, transmise par M. Jacques Duclaux.

On détermine les coefficients K et a de la relation $[\eta] = K(\overline{M}_n)^a$ pour le polyacétaldéhyde élastomère. On trouve $K = 1,2.10^{-5}$ et $a = 0,88$ pour les solutions dans l'acétonitrile à 20°C.

Une relation $[\eta] = K(\overline{M}_n)^a$ entre la viscosité intrinsèque $[\eta]$ et la masse moléculaire moyenne en nombre $\overline{M}_n$ a été proposée par Bovey et Wands [1] pour la polyacétaldéhyde en solution dans la méthyléthylcétone à 27,6°C. Après avoir fixé arbitrairement la valeur du coefficient a à 0,65, ces auteurs ont calculé la valeur de K à partir des mesures faites par Muthana et Mark [2] sur un unique échantillon. D'autres mesures de masse moléculaire moyenne en nombre [[3], [4]] ou en poids [5], ont été faites par la suite, soit dans l'acétone, soit dans la méthyléthylcétone, à des températures différentes. A partir de ces quelques résultats, parfois incohérents [4], différentes valeurs de K ont été proposées tout en conservant arbitrairement la valeur de a.

Nous avons pu établir la relation entre la viscosité intrinsèque et la masse moléculaire moyenne en poids — mesurée par diffusion de la lumière selon la méthode de Zimm [6] — à 20°C dans l'acétonitrile.

Le polyacétaldéhyde, obtenu par la méthode de fusion du cristal [7], avec l'acide acétique comme initiateur [8] est précipité et lavé plusieurs fois dans l'eau carbonatée puis séché sous vide jusqu'à poids constant et enfin mis en solution pyridinique. Les solutions de divers échantillons ainsi préparés sont conservées pendant une durée plus ou moins longue, au cours de laquelle il se produit une dégradation et, par suite, une diminution de la masse moléculaire. On obtient ainsi des polymères de masses moléculaires différentes, provenant, soit d'un même, soit de plusieurs échantillons. Au moment de la mesure, le polymère est précipité de la solution pyridinique, lavé et séché de la même façon qu'au moment de la préparation, puis mis en solution dans le solvant choisi.

Nous avons constaté que les solvants utilisés jusqu'ici pour les mesures ne donnaient pas des résultats reproductibles. Ce n'est que dans le cas des solutions dans l'acétonitrile qu'il nous a été possible d'obtenir des diagrammes de Zimm normaux et d'en déduire la même masse moléculaire, le même rayon de giration, le même second coefficient du viriel en utilisant indépendamment deux solutions mères de concentrations différentes.

La valeur de la viscosité intrinsèque est obtenue en utilisant la loi de Schulz et Blaschke [9], les mesures étant faites dans un viscosimètre à capillaire. La mesure d'incrément d'indice de la solution dans l'acétonitrile, faite avec un réfractomètre différentiel (Brice-Phœnix), donne

TABLEAU I.

Vérification de la reproductibilité des mesures.

Échantillon.	Viscosité intrinsèque $[\eta]$ (dl/g).	Concentration de la solution mère C_M (g/ml).	Masse moléculaire moyenne en poids $\overline{M}_w$ (g/mole).	Rayon de giration moyen en Z : ρ_Z (Å).	Second coefficient du viriel A_2 (ml.mole/g²).
A	4,5 (*)	–	–	–	–
	4,1 (**)	2.10^{-3}	$1,38.10^6$	700	$3,02.10^{-4}$
	4,0 (**)	4	1,35	700	3,29
B	4,0 (*)	–	–	–	–
	4,0 (**)	2.10^{-3}	$1,09.10^6$	620	$3,22.10^{-4}$
	4,0 (**)	4	1,06	630	3,02

(*) Viscosité intrinsèque mesurée sur des solutions pyridiniques faites avec une partie aliquote du polymère utilisé pour la diffusion de la lumière.

(**) Viscosité intrinsèque mesurée sur le polymère précipité de sa solution dans l'acétonitrile, après la mesure de diffusion de la lumière, séché sous vide 24 h et remis en solution dans la pyridine.

$dn/dc = + 0,103$. Les mesures de masse moléculaire par diffusion de la lumière sont effectuées à l'aide d'un photo-gonio-diffusomètre (SOFICA), avec la raie 5 460 Å du mercure. Le dépoussiérage des solutions préparées par dilution de la solution mère est obtenu sur filtres [« Cella » (Membran filter Gesellschaft)] en cellulose, de diamètre moyen de pores compris entre 2 000 et 3 000 Å, sous pression d'azote.

On a déterminé les valeurs expérimentales de la masse moléculaire, du rayon de giration et du second coefficient du viriel sur les diagrammes de Zimm de quatre échantillons différents.

On a calculé également les valeurs du rayon de giration à partir des valeurs expérimentales de $[\eta]$ et $\overline{M}_w$ en utilisant la loi de Flory :

$$[\eta] = \frac{\Phi}{q}\,\frac{(6\bar{\rho}_Z^2)^{\frac{3}{2}}}{M_w} \quad (^{10})$$

en admettant (pour les constantes Φ et q) les valeurs $\Phi = 2.10^{21}$ et $q = M_w/M_n = 2$, ce qui est compatible avec l'allure des diagrammes de Zimm obtenus et étant donné que le polymère n'a pas été fractionné.

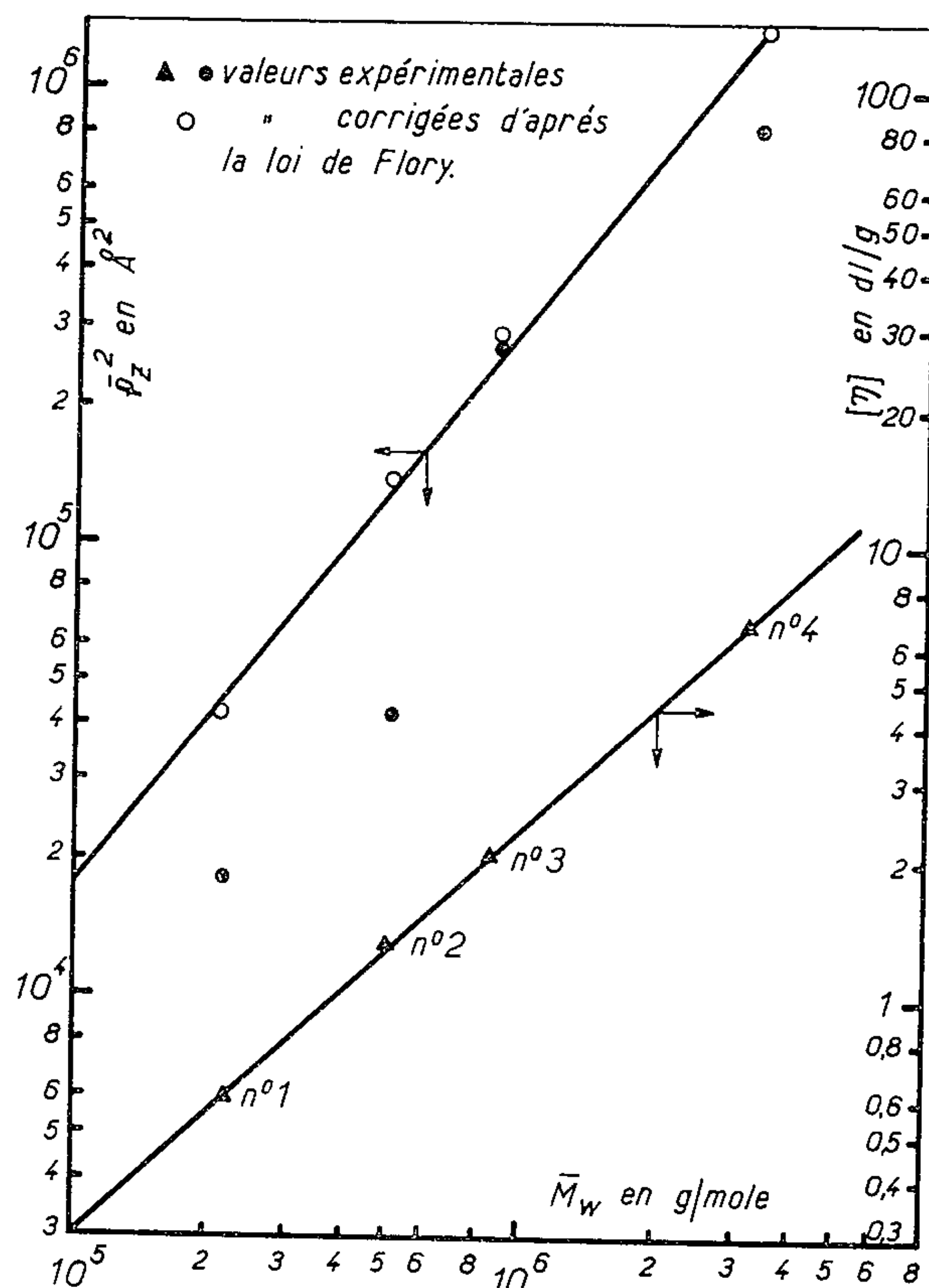
TABLEAU II.

Mesures de masse et de viscosité dans l'acétonitrile à 20°C.

Échantillon.	Viscosité intrinsèque dans l'acétonitrile $[\eta]$ (dl/g).	Masse moléculaire moyenne en poids $\overline{M}_w$ (g/mole).	Rayon de giration moyen en Z : $\bar{\rho}_Z$ (Å).	Rayon de giration calculé $\bar{\rho}_Z$ (Å).	Second coefficient du viriel A_2 (ml.mole/g²).
1	0,6	$2,2.10^5$	135	205	$6,4.10^{-4}$
2	1,3	5,0	205	370	6,3
3	2,1	8,8	530	530	3,6
4	6,9	33	900	1 140	3,2

On obtient une relation linéaire en coordonnées logarithmiques (*figure*) entre la viscosité intrinsèque et la masse moléculaire d'une part, le carré du rayon de giration calculé et la masse moléculaire d'autre part. Les relations

$$[\eta] = K(\overline{M}_w)^a \quad \text{et} \quad \bar{\rho}_z^2 = k(\overline{M}_w)^b$$



sont vérifiées en prenant $K = 1{,}2.10^{-5}$ et $a = 0{,}88$, $k = 7{,}6.10^{-3}$ et $b = 1{,}27$. On voit qu'on a bien $b = (2/3)(a + 1)$ (11). La valeur élevée du coefficient a semble indiquer qu'on a affaire à des pelotes assez rigides.

(*) Séance du 8 février 1965.

(1) F. A. Bovey et R. C. Wands, *J. Polym. Sc.*, 14, 1954, p. 113.
(2) M. S. Muthana et H. Mark, *J. Polym. Sc.*, 4, 1949, p. 91.
(3) J. Petry, *Thèse*, Nancy, 15 février 1951.
(4) K. Weissermel et W. Schmieder, *Mak. Chem.*, 51, 1962, p. 39.
(5) J. Recous, *Thèse*, Nancy, 25 juin 1956.
(6) B. Zimm, *J. Chem. Phys.*, 16, 1948, p. 1093 et 1099.
(7) M. Letort et X. Duval, *Comptes rendus*, 216, 1943, p. 58; M. Letort et A. J. Richard, *J. Chim. Phys.*, 57, 1960, p. 752.
(8) P. Mathis, *Thèse*, Nancy, 10 décembre 1954.
(9) G. V. Schulz et F. Blaschke, *J. prakt. Chem.*, 158, 1941, p. 130.
(10) K. A. Stacey, *Light scattering in physical chemistry*, Butterworths Scientific Publication, Londres, 1956, p. 124.
(11) C. Loucheux, G. Weill et H. Benoit, *J. Chim. Phys.*, 55, 1958, p. 540.

(*Centre d'Études et Recherches des Charbonnages de France, 35, rue Saint-Dominique, Paris, 7e.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Purification du magnésium par zone fondue et influence de la pureté du métal sur le rendement de la préparation des organomagnésiens.* Note (*) de MM. **Thierry Chaudron** et **Gilles Revel**, présentée par M. Georges Chaudron.

La méthode mise au point pour obtenir le magnésium de zone fondue met en évidence l'intérêt de ce mode de purification. Après 1 h d'ébullition du magnésien, les rendements varient entre 28 et 92 % et sont toujours particulièrement élevés lorsque le métal est prélevé dans la partie médiane du barreau traité.

L'influence de la pureté du magnésium sur la stabilité des organomagnésiens et sur le rendement de leurs réactions avec différents composés organiques a déjà été mise en évidence à plusieurs reprises [(1), (2)]. Nous nous sommes proposés de pousser très loin la purification du magnésium et nous avons mis au point l'affinage de ce métal par la méthode de la zone fondue qui est particulièrement délicate par suite de la grande volatilité du métal. Nous avons contrôlé l'efficacité du traitement en fonction de la concentration en impuretés inverses (en tête du barreau) et en impuretés directes (en queue du barreau).

Le traitement du métal a consisté en 10 passages de la zone fondue à une vitesse de déplacement de 20 mm/h. Le magnésium est contenu dans une nacelle en fer munie d'un couvercle non étanche. Cette nacelle est placée dans un tube de silice fondue transparente parcourue par un courant d'argon. Le chauffage peut être assuré par un four à résistance ou par induction. Nous n'avons constaté aucune adhérence du magnésium à la nacelle en fer pur et l'utilisation d'un couvercle a permis de rendre la perte par sublimation négligeable. Après traitement, les pertes en magnésium dues à la sublimation ne dépassent pas quelques pour-cent pour des barreaux ayant une géométrie de $400 \times 20 \times 20$ mm.

Le contrôle de la purification a été effectué sur des échantillons prélevés de 10 en 10 cm le long des barreaux traités, ainsi que sur les métaux de départ.

L'organomagnésien dont nous avons mesuré la stabilité est le bromure d'éthylmagnésium préparé en milieu éthéré. Nous avons mesuré un rendement pratique en titrant la quantité de magnésien restant après attaque complète du métal vers 20°C et 1 h d'ébullition de la solution éthérée renfermant 30 % de bromure d'éthyle en excès. Ce titrage a été réalisé en détruisant le bromure d'éthylmagnésium par de l'iode en solution dans le toluène sec (3), l'excès d'iode étant dosé en retour par une solution titrée d'hyposulfite de sodium; nous avons vérifié la bonne reproductibilité des rendements ainsi déterminés à moins de 0,5 % près.

Les courbes ci-après traduisent nos résultats. Nous avons porté en ordonnées le pourcentage de magnésien subsistant après le chauffage, et en abscisses, la position des prélèvements le long du barreau.

Nos métaux de départ sont : soit du magnésium industriel (métal brut d'électrolyse) pour la courbe A; soit du métal purifié par sublimation et refondu industriellement pour la courbe B, soit un magnésium industriel déjà très pur, obtenu par sublimation et refondu par nos soins pour la

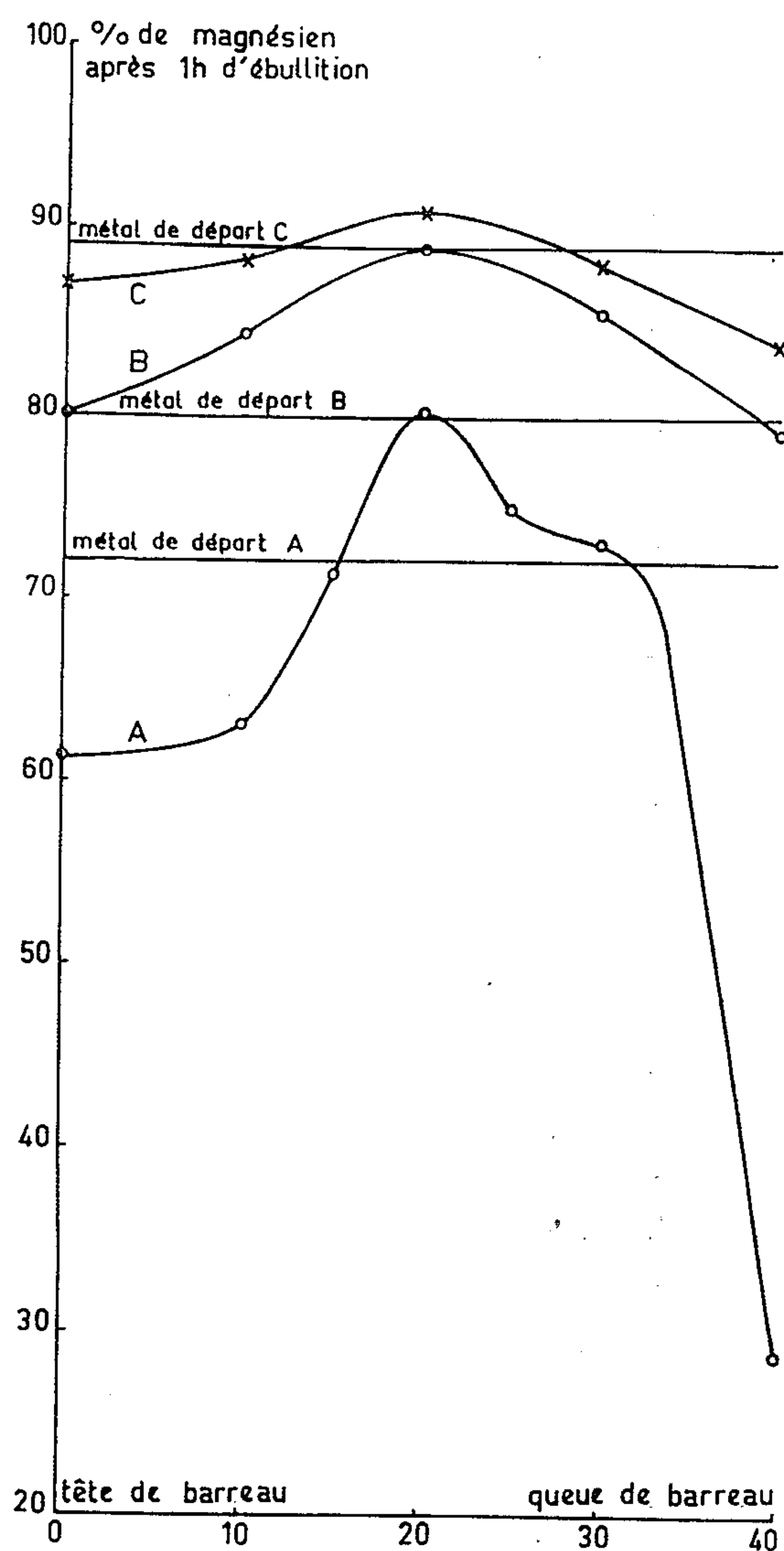


Fig. 1. — Ces Courbes correspondent à la variation du rendement de la préparation de l'organo-magnésien.

Courbe A : le métal initial est brut d'électrolyse.

Courbe B : le métal initial a été sublimé et refondu industriellement.

Courbe C : le métal initial a été sublimé et refondu au laboratoire.

courbe C. Dans les trois cas les courbes présentent un maximum au milieu du barreau et une chute très nette aux extrémités. Les différences de rendement sont d'autant plus sensibles que le métal initial est moins pur, mais demeurent encore nettes pour le magnésium industriel le plus pur.

Le traitement par zone fondue s'est donc traduit par le déplacement de certaines impuretés qui influencent la stabilité du bromure d'éthylmagnésium, ou le rendement de sa formation.

Nous poursuivons cette étude pour définir les conditions optimales du traitement de zone fondue. Des analyses par radioactivation actuellement en cours nous permettront de préciser le comportement qualitatif et quantitatif des impuretés sur la préparation des organomagnésiens.

(*) Séance du 1er février 1965.

(1) A. Duhamel et J. Hérenguel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 51, 1932, p. 1545.
(2) J. Sadet et P. Rumpf, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3105.
(3) P. Jolibois, *Revue des Sciences*, n° 12, juin 1926.

(*C. N. R. S. : Centre d'Études de Chimie métallurgique de Vitry* et *Centre d'Études et de Recherches de Chimie organique appliquée de Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE STRUCTURALE. — *Éléments structuraux des diméthyl-phénols.* Note (*) de Mme **Hélène Gillier-Pandraud**, présentée par M. Paul Pascal.

Détermination des dimensions et du groupe spatial de la maille cristalline pour les diméthyl-2.3, 2.5, 2.6, 3.4 et 3.5 phénols.

L'étude structurale des diméthyl-phénols se rattache à une étude générale entreprise au Laboratoire de Recherches de Chimie Systématique, concernant le mode d'association des composés hydroxylés avec eux-mêmes et avec d'autres composés tels que les halogénures alcalins.

Les caractéristiques élémentaires des mailles cristallines (paramètres et groupe spatial) ont déjà fait l'objet de publications ([1]). Au début de notre étude, nous avons été amenés à redéterminer les dimensions et symétries des différentes mailles. Nos résultats diffèrent en plusieurs points de ce qui a été primitivement établi.

Parmi les six composés possibles, cinq ont un point de fusion compris entre 49 et 75° : les 2.3, 2.5, 2.6, 3.4 et 3.5-diméthyl-phénols. Leur étude aux rayons X a donc été entreprise à température ambiante en réservant pour un travail ultérieur à basse température l'étude du 2.4-diméthyl-phénol (F 25°). Dans tous les cas, les cristaux ont été obtenus par évaporation lente d'une solution dans l'éther de pétrole.

Les paramètres cristallins ont été déterminés à partir de diagrammes de cristal tournant et de Weissenberg enregistrés avec la radiation Cu K_α. Les densités expérimentales ont été obtenues par la méthode de flottaison en utilisant une solution aqueuse de bromure de potassium de concentration variable dont la densité était mesurée à la balance de Mohr.

Diméthyl-2.3 phénol :

Aspect des cristaux : Plaquettes développées suivant le plan (001), l'axe $\vec{a}$ étant la direction d'allongement.

Dimensions de la maille orthorhombique :

a	4,81 Å ± 0,02 Å
b	5,92 Å ± 0,03 Å
c	24,65 Å ± 0,04 Å
Nombre de molécules	4
Densité calculée	1,15
» mesurée	1,11

Groupe spatial :

Extinctions systématiques :

$h00$ absent pour $h = 2n + 1$;

$0k0$ absent pour $k = 2n + 1$;

$00l$ absent pour $l = 2n + 1$.

Le groupe spatial orthorhombique D_2^4, $P\,2_1 2_1 2_1$ est caractérisé sans ambiguïté. De plus, la réduction de Delaunay appliquée à cette maille prouve que le réseau est réellement orthorhombique.

DIMÉTHYL-2.5 PHÉNOL :

Aspect des cristaux : Plaquettes développées suivant le plan (001). La direction d'allongement est parallèle à l'axe binaire $\vec{b}$.

Dimensions de la maille monoclinique :

a	5,94 Å ± 0,02 Å
b	4,91 Å ± 0,02 Å
c	12,48 Å ± 0,03 Å
β	109°7 ± 0°5
Nombre de molécules	2
Densité calculée	1,18
» mesurée	1,13

Groupe spatial. — Extinction systématique des réflexions d'indices $0k0$ pour $k = 2n+1$. Aucune loi d'extinction n'existe sur $h0l$. Deux groupes spatiaux sont possibles C_2^2, P_1^2 et C_{2h}^2, $P\,2_1/m$ mais seul le premier a été confirmé par une recherche structurale plus poussée.

DIMÉTHYL-2.6 PHÉNOL :

Aspect des cristaux : Aiguilles prismatiques développées suivant l'axe $\vec{b}$.

Dimensions de la maille monoclinique :

a	10,16 Å ± 0,03 Å
b	4,49 Å ± 0,02 Å
c	15,53 Å ± 0,03 Å
β	92°2 ± 0°5
Nombre de molécules	4
Densité calculée	1,14
» mesurée	1,13

Groupe spatial :

Extinctions systématiques :

$h0l$ absent pour $l = 2n+1$;

$0k0$ absent pour $k = 2n+1$.

Le groupe spatial C_{2h}^5, $P\,2_1/c$ est caractérisé sans ambiguïté.

DIMÉTHYL-3.4 PHÉNOL :

Aspect des cristaux : Prismatiques présentant de nombreuses troncatures deux à deux parallèles caractéristiques d'une classe de symétrie centrée. Aucune direction nette d'allongement n'apparaît.

Maille cristalline triclinique :

a	10,48 Å ± 0,03 Å
b	10,85 Å ± 0,03 Å
c	14,27 Å ± 0,03 Å
α	110°6 ± 1°
β	124°9 ± 1°
γ	100°0 ± 1°
Nombre de molécules	6
Densité calculée	1,13
» mesurée	1,11

Groupe spatial : P 1 ou P $\bar{1}$.

La méthode de Delaunay appliquée à cette maille prouve qu'elle coïncide effectivement avec une maille réduite d'un réseau triclinique.

DIMÉTHYL-3.5 PHÉNOL :

Aspect des cristaux : Aiguilles prismatiques développées suivant l'axe $\vec{a}$.

Dimensions de la maille monoclinique :

a	8,59 Å ± 0,02 Å
b	14,00 Å ± 0,03 Å
c	12,10 Å ± 0,03 Å
β	91°2 ± 0°5
Nombre de molécules	8
Densité calculée	1,11
» mesurée	1,08

Groupe spatial :

Extinctions systématiques :

$h0l$ absent pour $h = 2n + 1$;

$0k0$ absent pour $k = 2n + 1$.

Le groupe spatial C_{2h}^5, $P\,2_1/a$ est caractérisé sans ambiguïté.

L'étude structurale de ces composés est actuellement en cours.

(*) Séance du 1er février 1965.

(1) B. MEUTHEN et M. V. STACKELBERG, *Z. Elektrochemie*, 64, n° 2, 1960, p. 386.

(*Laboratoire de Recherches de Chimie Systématique, École Normale Supérieure, Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude d'un fluorure complexe d'uranium pentavalent et d'ammonium. Préparation et susceptibilité magnétique.* Note (*) de MM. **Nguyen-Nghi, Albert-José Dianoux, Hubert Marquet-Ellis** et **Pierre Plurien**, présentée par M. Francis Perrin.

NH_4F_6 est obtenu à l'état pur par réaction à 120°C de UF_6 liquide sur NH_4F. Au contact des traces de vapeur d'eau atmosphérique, il se décompose en donnant naissance à une phase solide non identifiée. La susceptibilité magnétique de NH_4UF_6 est mesurée en fonction de la température. Il en résulte un moment magnétique $\mu = 1,74 \pm 0,012\,\mu_\beta$ par ion uranium (de 93 à 200°K) et $\mu = 2,25 \pm 0,035\,\mu_\beta$ par ion uranium (de 200 à 390°K).

1. *Préparation de* NH_4UF_6 *par réaction de* UF_6 *liquide sur* NH_4F. — B. Volavsek [1] a étudié la réaction à 19°C de UF_6 gazeux, ou dissous dans du tétrachloréthane, sur NH_4F solide. Dans les deux cas, l'auteur conclut à la formation du complexe NH_4UF_7. Nous avons entrepris au laboratoire l'étude de cette même réaction, mais à température plus élevée.

A 80°C et sous une pression de 40 mm de mercure de UF_6, la réaction conduit au bout de 19 h à la formation d'une poudre blanche (produit I) analysée aux rayons X comme étant un mélange de $(NH_4)_3UF_8$ et d'autres composés non identifiés.

A 80°C et avec UF_6 dissous dans le « Voltalef 3 » (polymère du trifluoromonochloroéthylène), nous obtenons un solide vert clair (produit II), qui, par diffraction X, se révèle être encore $(NH_4)_3UF_8$ mélangé à des quantités moindres de composés non identifiés.

A 120°C et avec UF_6 liquide, la réaction conduit au bout de 49 h à la formation d'un solide jaunâtre (produit III), identifié aux rayons X comme étant NH_4UF_6 pur.

Les diagrammes de diffraction X de NH_4UF_6 et de $(NH_4)_3UF_8$, ont été publiés par R. A. Penneman, G. D. Sturgeon et L. B. Asprey [2]. Ces auteurs les ont préparés par réaction de α et β-UF_5 avec NH_4F.

La teneur en uranium total de ces produits est déterminée par pyrohydrolyse à 450°C et calcination à 850°C. Le pouvoir réducteur des ions uranium de degré d'oxydation inférieur à VI est dosé par dissolution des échantillons dans une solution de $FeCl_3$ puis titration des ions Fe^{II} par $K_2Cr_2O_7$. Il est exprimé en équivalent U^{IV}. Dans le distillat de pyrohydrolyse, le fluor sous forme d'acide fluorhydrique est titré par la soude, en tenant compte de la présence éventuelle des ions NH_4^+ qui seront dosés par volumétrie après distillation [3]. Les résultats des analyses sont résumés dans le tableau I.

2. *Stabilité de* NH_4UF_6 *vis-à-vis des traces de vapeurs d'eau.* — Au contact de l'humidité atmosphérique, NH_4UF_6 évolue en donnant naissance à un solide (produit IV) dont la composition est indiquée dans le tableau I

TABLEAU I.

Teneur pondérale élémentaire.

	U^{IV} (%).	F (%).	NH_4^+ (%).	U total (%).
Produit I	28,3	41,1	15,9	50,7
Produit II	22,5	29,7	12,3	42
Produit III, 1re préparation	33,3	34,2	12,2	62,4
Produit III, 2e »	32,4	30,5	3,7	64
Produit III, 3e »	35,5	30,2	4,6	64,2
Produit IV (NH_4UF_6 exposé à l'air)		24,2	3,9	62,3
NH_4UF_6 (théorique)	32,1	30,8	4,9	64,2
$(NH_4)_3UF_8$ (théorique)	26,8	34,2	12,2	53,6

et dont le diagramme de diffraction X est totalement différent de celui du produit de départ, et de celui de UF_4. Les spectres d'absorption des deux composés, dispersés dans les pastilles de KCl, sont représentés sur la figure 1. On remarque que celui du produit IV ne possède pas de bandes d'absorption à 7 042 cm^{-1} et 15 000 cm^{-1}, bandes qui existent dans les spectres de NH_4UF_6 [4] et de UF_4 [5] respectivement.

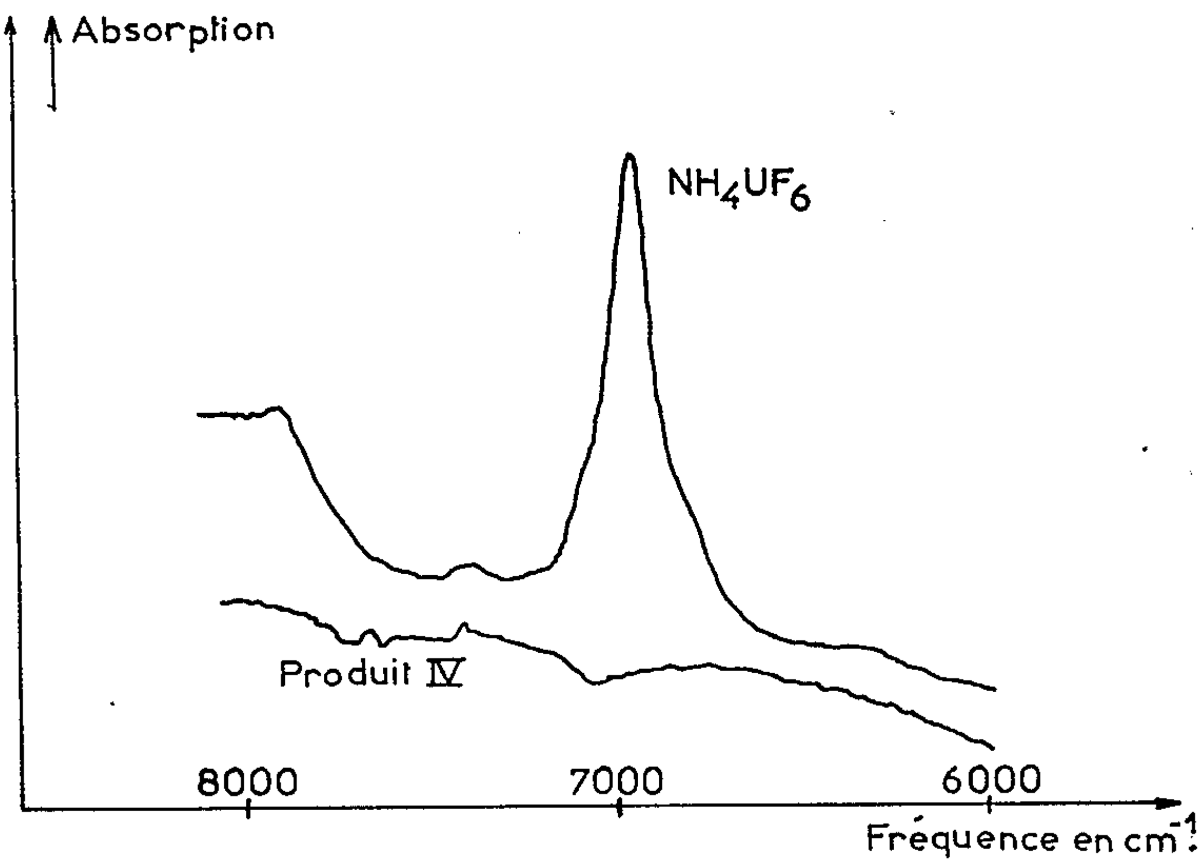


Fig. 1.

3. *Susceptibilité magnétique de* NH_4UF_6 *et du produit* IV. — Elle est mesurée de 93 à 390°K selon la technique déjà décrite [6]. Les courbes I et II de la figure 2 représentent les variations en fonction de la température absolue de l'inverse de la susceptibilité magnétique par ion uranium de NH_4UF_6 et du produit IV, corrigée du diamagnétisme des ions. Pour le produit IV, de formule chimique inconnue, cette correction est faite de façon approchée, d'après les résultats d'analyses. Son moment magnétique est : $\mu = 2,52 \pm 0,01\ \mu_\beta$ par ion uranium et sa constante de

Weiss $\Delta = 129 \pm 3{,}8^{\circ}$K. La courbe I relative à NH_4UF_6 peut se décomposer en deux portions rectilignes. On en déduit les valeurs suivantes de μ et Δ :

— de 93 à 200°K,

$$\mu = 1{,}74 \pm 0{,}012\,\mu_B \text{ par ion uranium,}$$
$$\Delta = 129 \pm 3{,}8^{\circ}\text{K};$$

— de 200 à 390°K,

$$\mu = 2{,}25 \pm 0{,}035\,\mu_B \text{ par ion uranium,}$$
$$\Delta = 353 \pm 20^{\circ}\text{K}.$$

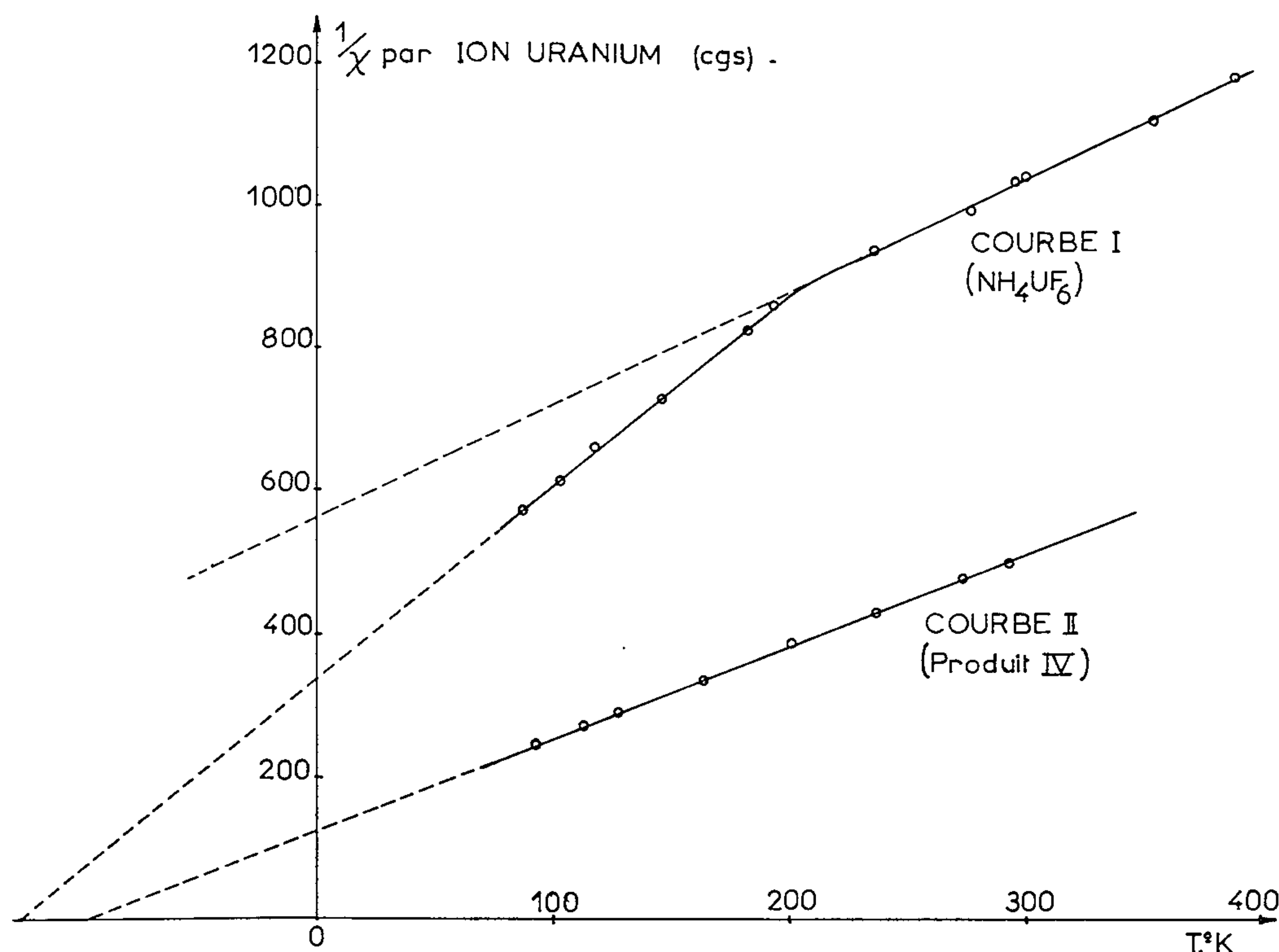


Fig. 2.

Compte tenu des moments magnétiques de β-UF_5 (6), de UF_4 et UF_3 (7), ces valeurs de μ confirment que l'uranium dans NH_4UF_6 est pentavalent. Signalons que W. Rudorff et H. Leutner (8) ont aussi observé pour Na_3UF_8 une variation non linéaire de $1/\chi$ par ion uranium en fonction de la température absolue.

En conclusion, NH_4UF_6 est obtenu à l'état pur par réaction à 120°C de UF_6 liquide sur NH_4F. Sa susceptibilité magnétique est mesurée de 93 à 390°K. Les valeurs du moment magnétique confirment que l'uranium dans ce complexe est à l'état pentavalent. Au contact de l'air il évolue en donnant naissance à un solide non identifié.

La décomposition thermique de NH_4UF_6 fait l'objet de la Note suivante.

Remarque. — C'est seulement au cours de la rédaction de cette Note que nous avons pu prendre connaissance du travail de G. A. Rampy [9]. Cet auteur a obtenu NH_4UF_6 pur par réaction de NH_3 gazeux sur un excès de UF_6 gazeux, entre 33 et 63°C.

Ces recherches ont été entreprises avec l'aide technique de MM. Jean-Claude Comoretto et Robert Pradier et de Mme P. Charpin pour les diagrammes de diffraction X.

(*) Séance du 25 janvier 1965.

(1) B. VOLAVSEK, *Croat. Chem. Acta*, 33, 1961, p. 181-186.
(2) R. A. PENNEMAN, G. D. STURGEON et L. B. ASPREY, *Inorg. Chem.* (U. S. A.), nos 1-3. 1964, p. 126-129.
(3) JEAN, *Ann. Chim. Anal. Appl.*, 9, 1904, p. 257.
(4) M. J. REISFELD, G. A. CROSBY, *J. Molecular Spectr.*, 10, 1963, p. 232-234.
(5) D. M. GRUEN et M. FRED, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 3850.
(6) NGUYEN-NGHI, H. MARQUET-ELLIS et A. J. DIANOUX, *Comptes rendus* 259, 1964, p. 4683.
(7) NGUYEN-NGHI, A. J. DIANOUX et H. MARQUET-ELLIS, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 811.
(8) W. RÜDORFF et H. LEUTNER, *Ann. Chem.*, 632, 1960, p. 1-7.
(9) G. A. RAMPY, Rapport déclassé de l'Énergie Atomique Américain n° GAT-T-697, 1959, 13 pages.

(*Laboratoire de Magnétochimie, Département de Physicochimie, Centre d'Études nucléaires de Saclay,*
B. P. n° 2, *Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'hydrolyse du bromure basique* $AlBr_3$, $4Al(OH)_3$, $6H_2O$ à 25°. Note (*) de Mmes **Léone Walter-Lévy** et **Hélène Breuil**, présentée par M. Paul Pascal.

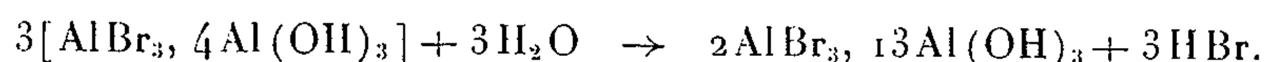
L'étude de l'hydrolyse du bromure basique $AlBr_3$, $4Al(OH)_3$, $6H_2O$ [1] a été menée parallèlement à celle du chlorure basique $AlCl_3$, $4Al(OH)_3$, 7,5 H_2O [2], en suivant l'effet d'un grand excès d'eau sur le sel par mesures de conductivité et de pH en fonction du temps.

Ces données ont permis de tracer les courbes I, II, III, IV, V et VI, reproduites sur les figures 1 et 2, relatives aux mélanges de 1 l d'eau et respectivement de 0,3; 0,5; 1; 2; 3; 5.10^{-3} mole de sel initial.

Ces courbes ont même allure que celles correspondant au chlorure, accusant trois étapes successives.

La première réaction est encore marquée par un maximum très net de la conductivité et un minimum du pH. Les résultats analytiques des phases solides prélevées au maximum de conductivité, relatives aux additions d'eau comprises entre 0,75 et 1,5 l, donnent les rapports stœchiométriques $Br/Al = 0,398 \pm 0,002$ et $H_2O/Al = 2,57 \pm 0,2$. Il est donc permis de penser qu'il y a formation d'un sel de formule $2AlBr_3$, $13Al(OH)_3$, $19,5 \pm 4\ H_2O$ pour laquelle les rapports théoriques sont de 0,400 et 2,60.

La solution ne renfermant pas d'ion Al^{3+}, la réaction peut s'écrire

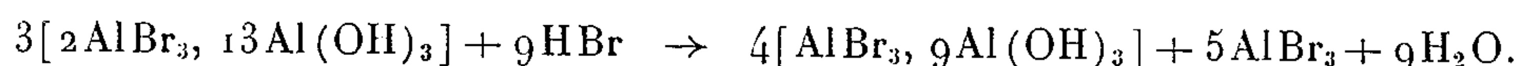


$$3[AlBr_3, 4Al(OH)_3] + 3H_2O \rightarrow 2AlBr_3, 13Al(OH)_3 + 3HBr.$$

En calculant, d'après cette équation, les concentrations de la solution en acide bromhydrique et le pH, on trouve des valeurs en bonne concordance avec les données analytiques relatives à la solution, soient pour l'addition de 1 l d'eau à 1,03 g de sel initial, théoriquement 0,0015 mole/l et 3,30, expérimentalement 0,00145 et 3,35.

La deuxième réaction est terminée au minimum de la conductivité et au maximum du pH. Pour les essais intéressant les proportions de 1 à 2 l d'eau pour 1 g de sel, l'analyse des phases solides conduit à la moyenne de $0,299 \pm 0,006$ pour le rapport Br/Al et de $2,68 \pm 0,2$ pour H_2O/Al, c'est-à-dire à la formule $AlBr_3$, $9Al(OH)_3$, $13,5 \pm 2H_2O$, pour laquelle les rapports théoriques sont de 0,300 et 2,70.

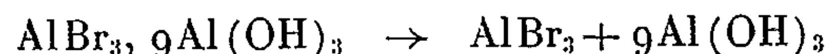
La deuxième étape de l'hydrolyse peut se formuler :



$$3[2AlBr_3, 13Al(OH)_3] + 9HBr \rightarrow 4[AlBr_3, 9Al(OH)_3] + 5AlBr_3 + 9H_2O.$$

Cette équation est vérifiée par les résultats analytiques relatifs aux solutions. Par exemple, pour 1 l d'eau ajoutée à 1,03 g de sel, on calcule des teneurs en brome et en aluminium respectivement égales à 0,0025 et 0,00083 et l'on trouve expérimentalement 0,0023 et 0,00077. Le pH s'est élevé.

La dernière réaction correspond à la formation de l'alumine



$$AlBr_3, 9Al(OH)_3 \rightarrow AlBr_3 + 9Al(OH)_3$$

En effet, l'analyse des solutions finales accuse un rapport Br/Al voisin de 3 et une teneur en bromure d'aluminium en bon accord avec les proportions initiales de sel et d'eau.

Ainsi que pour l'hydrolyse du chlorure $AlCl_3$, $4Al(OH)_3$, $7{,}5\ H_2O$, la première réaction est presque instantanée et terminée au bout de 10 à 20 mn. La deuxième est plus rapide que celle correspondante du chlorure, variant de 1 h 15 mn à 2 h 15 mn. La troisième étape est aussi moins lente, s'étendant de 1 à 4 mois selon la dilution.

Les examens aux rayons X montrent que l'hydrolyse aboutit à l'hydrargillite pure jusqu'à la concentration de 0,003 mole/l de bromure (1,03 g pour 0,5 l), la bayerite prend naissance dans la solution titrant 0,002 mole (1,03 g dans 0,75 l) et sa proportion croît ensuite avec la dilution sans que l'hydrargillite disparaisse complètement.

Comme les chlorures de spectre *a* et *b*, les deux bromures de spectre *a'* et *b'*, isolés au maximum et au minimum de conductivité, sont isomorphes, ce qui apparaît sur le tableau des équidistances réticulaires et intensités correspondantes.

Spectre *a'*.	Spectre *b'*.	Spectre *a'*.	Spectre *b'*.	Spectre *a'*.	Spectre *b'*.	Spectre *a'*.	Spectre *b'*.
9,04 FF	9,09 FF	2,964 m	2,963 m	2,001 ff	1,995 ff	1,550 f	1,546 ff
8,69 F	8,69 F	2,866 ff	2,874 ff	1,979 m	1,986 m	1,530 fff	1,525 fff
5,186 f	5,207 f	2,828 fff	2,834 fff	1,963 fff	1,961 fff	1,519 ff	1,519 ff
5,101 fff	5,107 fff	2,725 f	2,720 F	1,950 fff		1,503 fff	
4,854 ff	4,828 ff	2,714 F		1,939 ff	1,942 ff	1,496 fff	
4,634 fff	4,614 fff	2,677 fff	2,691 fff	1,918 ff	1,916 ff	1,489 f	1,494 f
4,528 m	4,546 m	2,574 ff	2,574 ff	1,896 ff	1,898 ff	1,465 fff	1,474 fff
4,349 f	4,350 f	2,546 fff	2,544 fff	1,870 ff	1,872 ff	1,447 ff	1,442 ff
4,281 ff	4,270 ff	2,527 fff		1,810 f	1,813 f	1,428 f	1,423 f
4,040 fff	4,048 fff	2,515 ff	2,524 ff		1,800 fff	1,414 fff	1,417 fff
3,969 ff	3,981 ff	2,454 fff	2,447 fff	1,783 fff	1,784 ff	1,404 fff	1,410 fff
3,912 fff	3,899 fff	2,426 fff	2,418 fff	1,766 fff	1,770 fff	1,390 ff	1,390 ff
3,840 fff	3,824 fff	2,392 ff	2,390 ff	1,738 f	1,741 f	1,372 fff	1,376 fff
3,689 m	3,708 ff	2,344 fff	2,347 fff	1,715 fff	1,720 fff	1,362 fff	1,364 fff
3,663 fff	3,664 ff	2,315 ff	2,317 ff	1,692 ff	1,685 ff	1,351 fff	1,354 fff
3,480 fff	3,480 fff	2,290 ff	2,293 ff	1,676 ff	1,672 ff	1,324 fff	1,327 fff
3,413 fff	3,411 fff	2,241 fff	2,237 fff	1,649 fff	1,648 fff	1,315 ff	1,311 ff
3,365 ff	3,365 ff	2,192 f	2,195 f	1,641 ff		1,297 ff	1,300 ff
3,232 ff	3,226 ff	2,170 fff	2,166 fff	1,628 ff	1,636 f	1,287 ff	1,286 ff
3,183 ff	3,175 ff	2,162 fff		1,615 fff	1,620 fff	1,262 fff	1,263 fff
3,147 fff	3,148 fff	2,125 ff	2,130 ff	1,602 fff	1,598 fff	1,230 ff	1,230 ff
3,079 f	3,083 f	2,085 ff	2,089 ff	1,588 ff	1,587 ff	1,214 fff	1,217 fff
3,038 fff	3,033 fff	2,042 m	2,036 m	1,569 ff	1,572 ff	1,207 fff	1,206 fff
3,020 fff	3,018 fff	2,020 fff	2,019 fff		1,553 fff	1,157 ff	1,158 ff

Les diagrammes accusent aussi *a priori* un isomorphisme entre les bromures et les chlorures.

L'analogie de ces halogénures apparaît également par étude de leur thermolyse. La thermogravimétrie montre que ces composés sont du type précédemment indiqué pour les halogénures basiques hydratés ([3]), il y a tout d'abord formation de deux sels intermédiaires, dont le premier au moins est un hydrate inférieur. Leurs spectres dérivent de ceux des composés initiaux par décalage des raies et disparition de certaines d'entre elles.

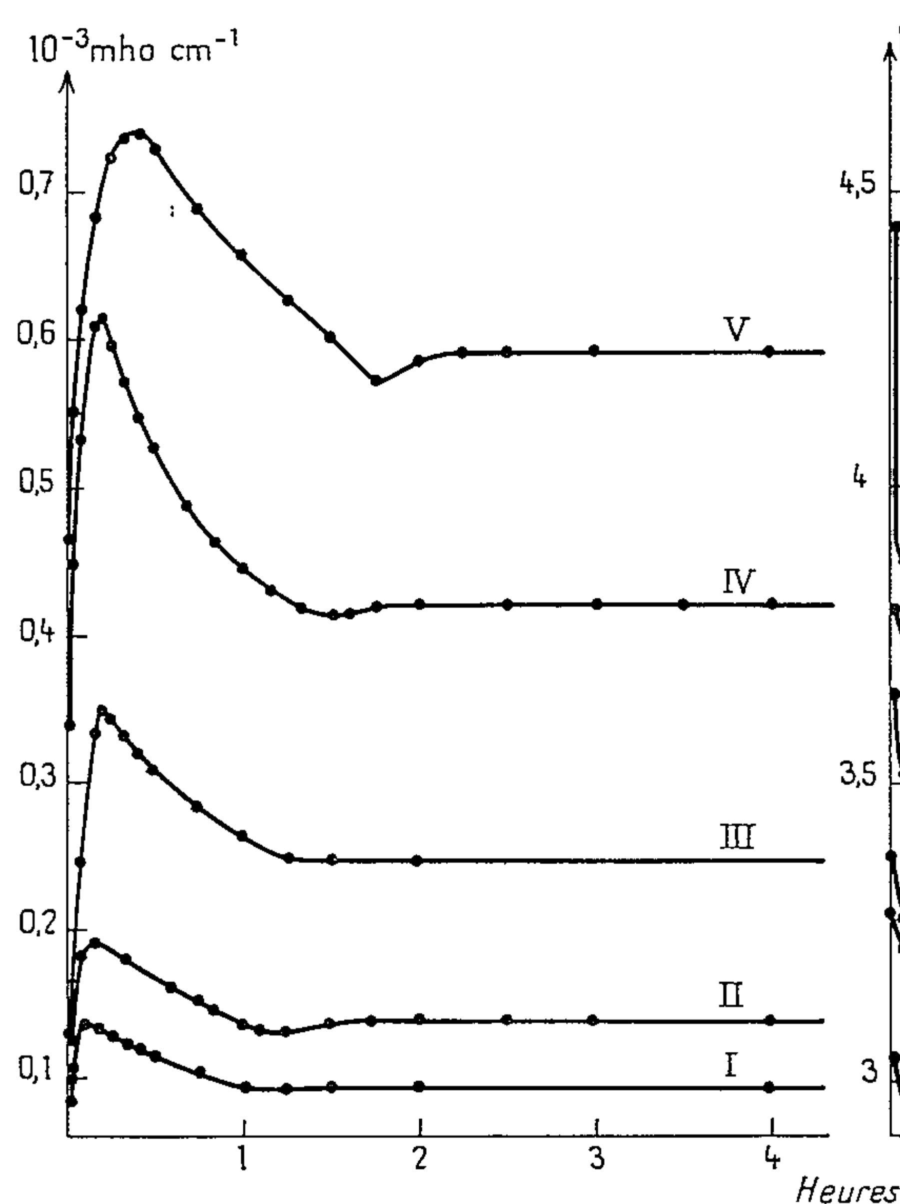


Fig. 1.

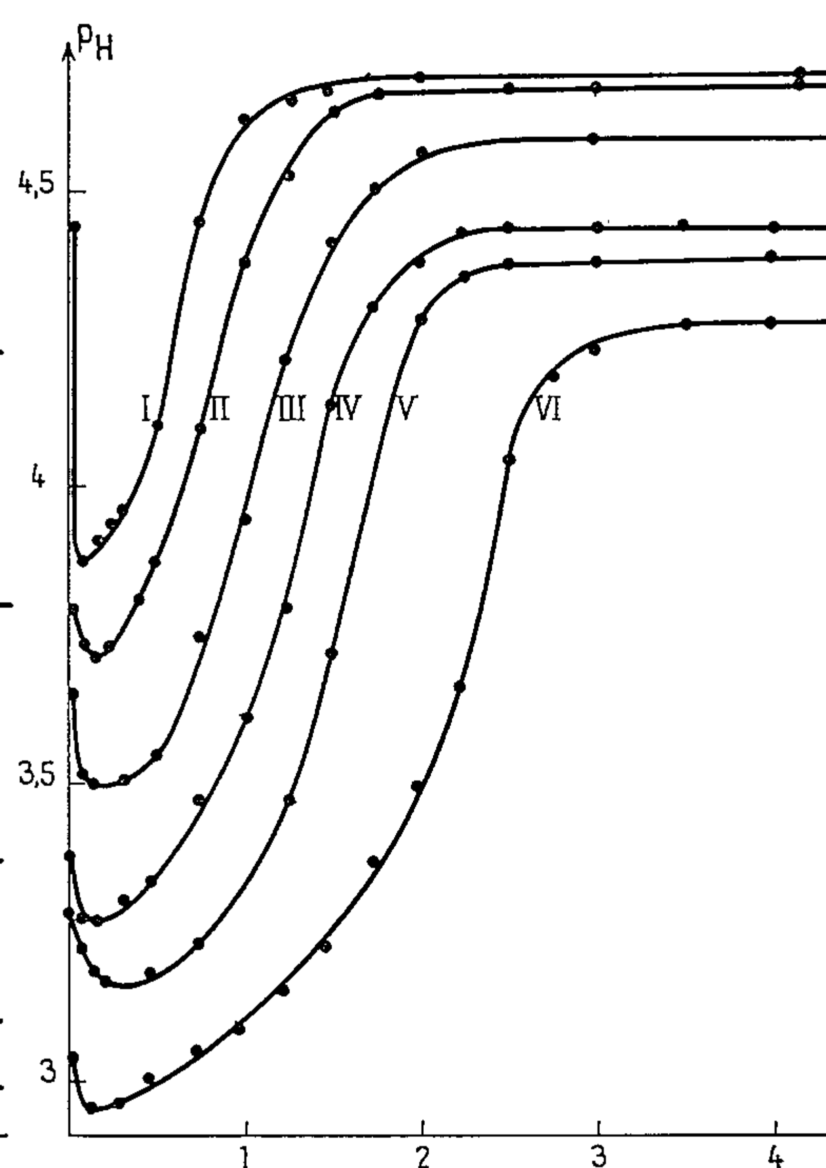


Fig. 2.

Il se forme ensuite une phase amorphe à faible teneur en halogène, qui fait place aux alumines de transition et en définitive au corindon.

Ces différents stades se retrouvent par analyses thermiques différentielles, comme le montre les courbes reproduites les unes au-dessous des autres sur la figure 3. Les premières transformations sont marquées par trois pics endothermiques et le passage aux alumines de transition par un pic exothermique. Les courbes relatives aux halogénures les moins basiques diffèrent sensiblement de celles obtenues à partir des composés plus basiques par les intensités relatives des pics endothermiques. Les ressemblances sont plus accusées entre les chlorures et les bromures correspondants, toutefois les transformations des bromures se produisent en général à température un peu plus élevée que celles des chlorures.

L'hydrolyse du bromure d'aluminium $AlBr_3, 4Al(OH)_3, 6H_2O$ se poursuit donc comme celle du chlorure correspondant. Elle aboutit dans les deux cas

à l'hydrargillite ou à un mélange de celle-ci et de bayerite. Il y a formation intermédiaire successive de deux halogénures basiques de même réseau cristallin, $Al_{30}X_{12}(OH)_{78}(H_2O)_n$ et $Al_{30}X_9(OH)_{81}(H_2O_n)$, n étant compris entre 32 et 46, avec libération d'halogène sous forme d'hydracide d'abord

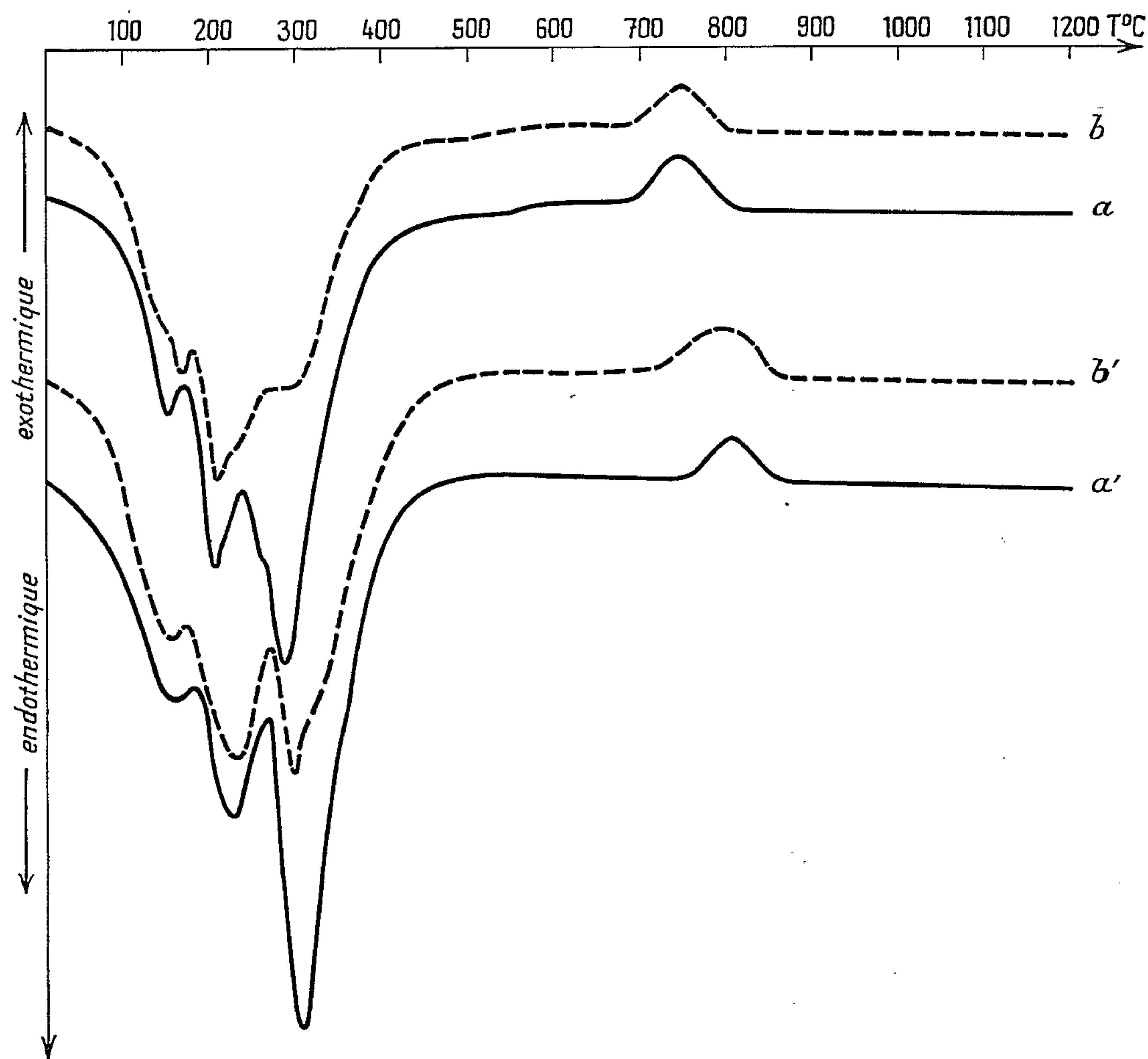


Fig. 3.

et en définitive d'halogénure neutre. Ces composés évoluent d'une manière analogue par élévation de la température, toutefois les courbes thermogravimétriques et plus encore celles obtenues par analyse thermique différentielle permettent de les distinguer.

(*) Séance du 25 janvier 1965.
(1) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1525.
(2) *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 568.
(3) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1286 et 1786.

(*Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Caen.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les équilibres liquide-solide dans le système anhydride vanadique-anhydride molybdique*. Note (*) de Mlle **Nicole Strupler** et M. **André Morette**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le diagramme thermique d'équilibre liquide-solide dans le système V_2O_5-MoO_3 montre l'existence, confirmée par spectrographie X, d'un composé intermédiaire V_2MoO_8 et d'une solution solide étendue de l'anhydride molybdique dans l'anhydride vanadique. Recherche du point de fusion vrai de l'anhydride vanadique.

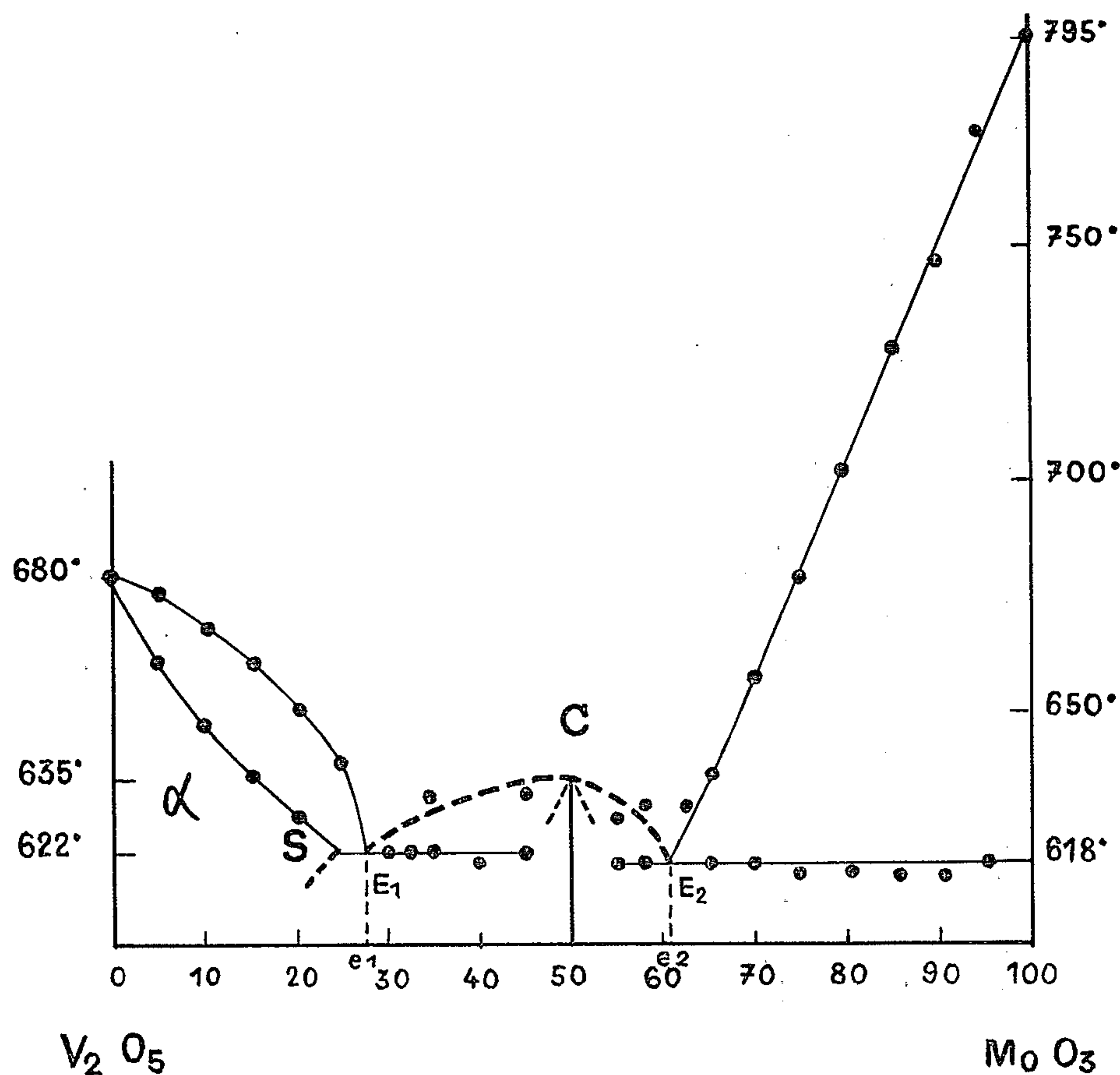
Jusqu'à maintenant, à notre connaissance, en dehors d'une étude aux rayons X de divers mixtes d'anhydrides vanadique et molybdique par Magneli et coll. [(1), (2)], on n'a pas effectué l'analyse thermique de ce système. Dans le présent travail notre propos a été d'en établir le diagramme de phases. Les anhydrides vanadique et molybdique utilisés sont des produits Merck (qualité purissime et qualité pour analyses).

1. Les courbes du liquidus et du solidus ont été tracées à l'aide de la technique classique à partir de mélanges parfaitement homogènes. Deux difficultés se présentaient. D'une part, l'anhydride molybdique est volatil à température élevée; en réalité, la perte de poids à l'état solide, au-dessous de 700° est négligeable (3), elle ne devient appréciable qu'au moment de la fusion (4). D'autre part, peut intervenir une perte d'oxygène par dissociation de l'anhydride vanadique; mais celle-ci est pratiquement négligeable à l'état solide et n'intervient qu'après fusion. En fait, étant donné nos conditions expérimentales (durée), toutes nos mesures se sont montrées reproductibles et sont restées suffisamment précises pour la majeure partie du diagramme (la perte de substance n'a jamais dépassé 0,8 % en poids).

Le diagramme d'équilibre liquide-solide est représenté par la figure ci-jointe. Il révèle l'existence d'un composé défini (C) répondant à la formule MoO_3, V_2O_5, qui partage le diagramme en deux régions.

Dans le domaine de l'équilibre entre l'anhydride V_2O_5 et le composé (C), il y a lieu tout d'abord de placer le point de fusion vrai de l'anhydride vanadique. Quand on opère en utilisant l'anhydride vanadique préparé par simple calcination à l'air du métavanadate d'ammonium avec oxydation par l'acide nitrique, le point de fusion est trouvé régulièrement à 667 ± 2°C, température généralement mentionnée dans la bibliographie; or, cette valeur est celle indiquée pour la composition eutectique $V_2O_{4,92}$ par Burdese (5) dans l'étude du système V_2O_5-V_2O_3. Pour tenir compte de la possibilité d'une composition légèrement déficitaire en oxygène de l'anhydride vanadique, celui-ci a été maintenu au préalable à 500° pendant 18 h en atmosphère d'oxygène pur; le point de fusion est alors nettement plus élevé et se situe à 680 ± 5°C.

Aux faibles teneurs en anhydride molybdique, correspond une solution solide α étendue d'anhydride molybdique dans l'anhydride vanadique. La limite S du domaine d'homogénéité se situe au voisinage de 25 % d'anhydride MoO_3 (en mol.). La composition eutectique E_1 est voisine de 27 mol % en MoO_3; la température du palier d'eutexie est 622°C. Au delà, la courbe du liquidus est ascendante jusqu'au composé (C), dont le point de fusion congruent est 635 ± 2°C, pour une composition équimoléculaire en anhydride vanadique et en anhydride molybdique.



De 50 à 60 mol %, le composé (C) se dépose seul jusqu'au point eutectique E_2 (environ 60 mol %) qui se situe à 618°C. De 60 à 100 % (en mol.), l'anhydride molybdique cristallise ensuite; la courbe du liquidus monte régulièrement, l'arrêt eutectique restant à 618°C ou s'établissant pour les compositions intermédiaires, avec un certain retard, quelques degrés plus bas.

2. L'examen aux rayons X des composés obtenus confirme les données de l'analyse thermique, les domaines de phases se trouvant alors délimités avec plus de difficulté. Jusqu'à 35 % (mol.) en anhydride molybdique, s'observe, seul, le spectre de l'anhydride vanadique comportant un décalage de certaines raies et concordant avec les données de Magneli. Entre 40

et 60 % (mol.) en anhydride MoO_3, le spectre (C) est seul visible; mais il faut noter que le spectre du produit fondu est différent de celui obtenu avec le même produit fritté à 600° (pendant 72 h) ce qui est attribuable à une perte d'oxygène; c'est ce qui nous a conduits à tracer la partie correspondante du graphique en pointillé. Au-delà de 70 % en anhydride molybdique, apparaît le spectre non modifié de cet anhydride.

Ces derniers résultats concordent avec ceux de Magneli qui se trouvent ainsi complétés par notre diagramme thermique.

(*) Séance du 8 février 1965.

(1) A. Magneli et B. Oughton, *Acta Chem. Scand.*, 5, 1951, p. 581.
(2) A. Magneli et B. Blomberg, *Acta Chem. Scand.*, 5, 1951, p. 585.
(3) A. Morette, *Ann. Chim.*, 19, 1944, p. 132.
(4) Th. Dupuis, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 841.
(5) A. Burdese, *Ann. Chim. Ital.*, 1956, p. 786.

(*Laboratoire d'Hydrologie de la Faculté de Pharmacie de Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Émission thermoélectronique du rhénium sous ultra-vide et en présence d'oxygène.* Note (*) de MM. **Albert Cassuto, André Pentenero** et **Pierre Le Goff**, présentée par M. Georges Champetier.

La valeur du potentiel de sortie d'un ruban de rhénium (4,95 V) a été déterminée sous une pression résiduelle de 5.10^{-10} torr.

L'influence de l'oxygène sur les propriétés thermoélectroniques du rhénium est explicable grâce à un mécanisme réactionnel simple.

Le désorption de l'oxygène est atomique et la chaleur de désorption atomique est de 135 ± 15 kcal/atome.

Le rendement d'absorption de l'oxygène est indépendant du degré de recouvrement jusqu'à des valeurs de l'ordre de 25 %.

La présente étude a consisté, d'une part, à déterminer les constantes thermoélectroniques d'un ruban de rhénium sous très basse pression (inférieure à 10^{-9} torr), et d'autre part, à relier les modifications d'émission électronique du rhénium à l'adsorption d'oxygène et à la formation de l'oxyde Re_2O_7.

Le système de mesure est constitué par un ruban émetteur chauffé en courant continu, entouré de deux anodes dont l'une recueille les électrons émis par la zone centrale du ruban. Le champ électrique est d'environ 500 V/cm. Cette diode est reliée à un groupe de pompage à ultra-vide et à un ensemble de deux vannes soudées à un ballon d'oxygène (pureté 99,999 %). L'ensemble du montage, au-dessus du groupe de pompage, est étuvable à 450°C, ce qui permet d'obtenir des pressions résiduelles inférieures à 5.10^{-10} torr.

Les résultats obtenus pour le métal pur sont résumés sur la figure 1, (après correction de l'effet Schottky). La gamme de température étudiée s'étend de 1300 à 2 500°K.

L'interprétation de ces résultats à partir de la formule de Richardson-Dushman [1]

$$I_{A/cm^2} = A(1-r)T^2 \exp\left(-\frac{e\Phi}{kT}\right),$$

(A, constante de Richardson; r, facteur de réflexion; T, température absolue; e, charge de l'électron; k, constante de Boltzmann; Φ, potentiel de sortie), conduit à une valeur du potentiel de sortie de 4,95 V ± 0,1. La constante $A(1-r)$ est alors égale à 45 ± 10 A/cm²/°K².

La diffraction aux rayons X a permis de préciser la structure du ruban. Après chauffage sous vide, les faces hexagonales 0001 du rhénium s'orientent parallèlement à la surface du ruban. Les valeurs déterminées se rapportent donc à une surface où prédominent vraisemblablement les faces 0001.

En présence d'oxygène, l'émission électronique du rhénium décroît considérablement [2] comme dans le cas du tungstène [3] et les parois de l'appareil se recouvrent de l'oxyde volatil Re_2O_7.

Le rapport $I(O_2)/I_v$ de l'émission électronique en présence d'oxygène à l'émission sous vide, permet de calculer une quantité proportionnelle au degré de recouvrement θ de la surface par l'oxygène; en effet [[4], [5], [6]]

$$\frac{I(O_2)}{I_v} \simeq \exp\left(-\frac{e\theta\,\Delta\Phi}{kT}\right),$$

où $\Delta\Phi$ représente la variation de potentiel de sortie pour un recouvrement complet.

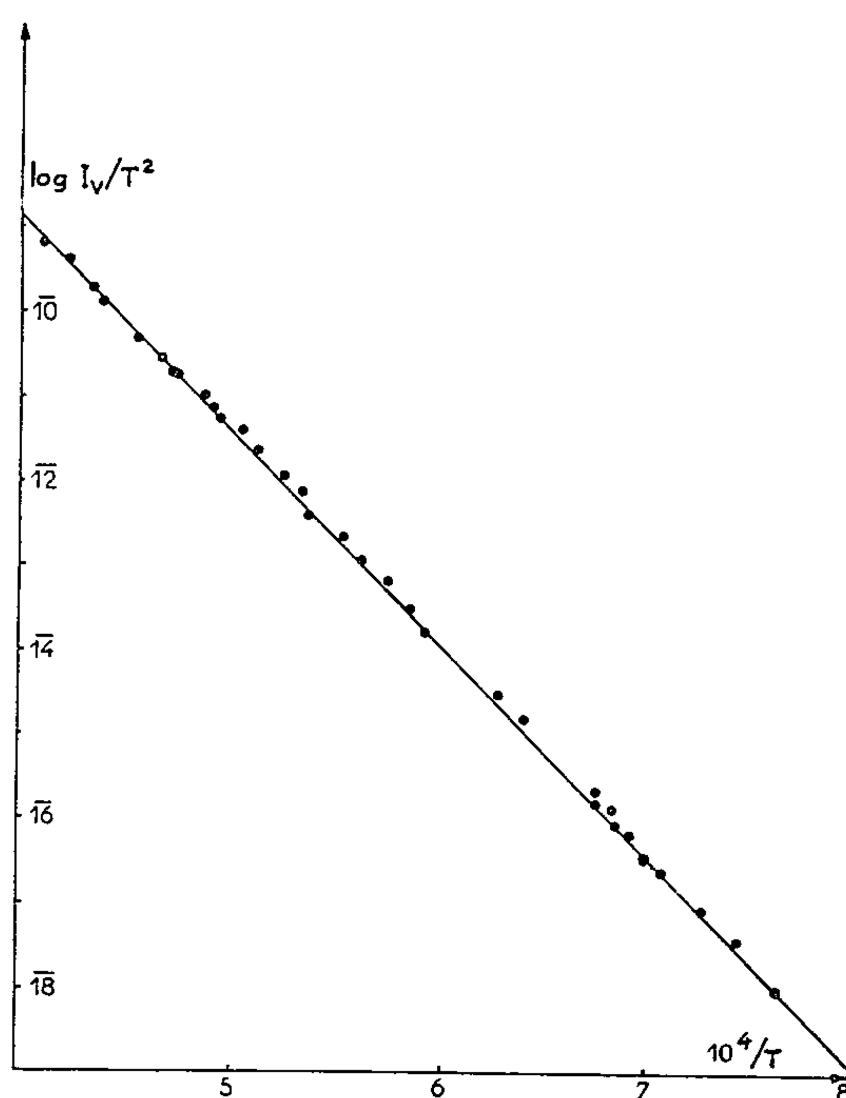


Fig. 1. — Émission électronique du rhénium sous ultra-vide.

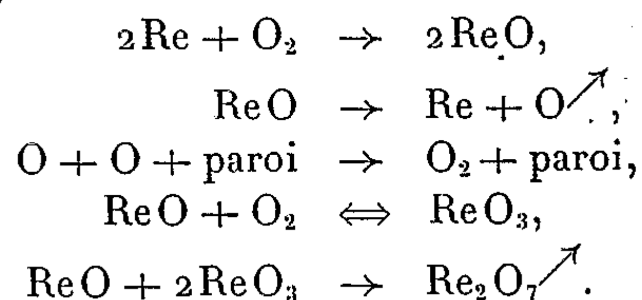
La variation de ce rapport, en régime dynamique stationnaire, en fonction de la pression d'oxygène, dans un domaine de température compris entre 1965 et 2 470°K est donnée sur la figure 2.

L'ensemble des résultats expérimentaux peut être mis sous la forme :

$$\frac{P_{O_2}}{\theta} = 10^9 \exp\left(-\frac{135\,000}{RT}\right) + 2P_{O_2} \qquad (P_{O_2} \text{ en torr}).$$

L'extrapolation de cette loi expérimentale pour les faibles pressions implique une désorption atomique de l'oxygène si l'on admet que l'acte primaire est une adsorption dissociative comme dans le cas du tungstène [[4], [7], [8]]. Le mécanisme réactionnel suivant permettrait alors d'expliquer la loi de variation précédente à condition que la vitesse

d'adsorption de l'oxygène sur rhénium soit bien supérieure à la vitesse d'adsorption sur Re O,



$$
\begin{aligned}
2\,\mathrm{Re} + \mathrm{O_2} &\rightarrow 2\,\mathrm{ReO},\\
\mathrm{ReO} &\rightarrow \mathrm{Re} + \mathrm{O}\nearrow,\\
\mathrm{O} + \mathrm{O} + \text{paroi} &\rightarrow \mathrm{O_2} + \text{paroi},\\
\mathrm{ReO} + \mathrm{O_2} &\Leftrightarrow \mathrm{ReO_3},\\
\mathrm{ReO} + 2\,\mathrm{ReO_3} &\rightarrow \mathrm{Re_2O_7}\nearrow.
\end{aligned}
$$

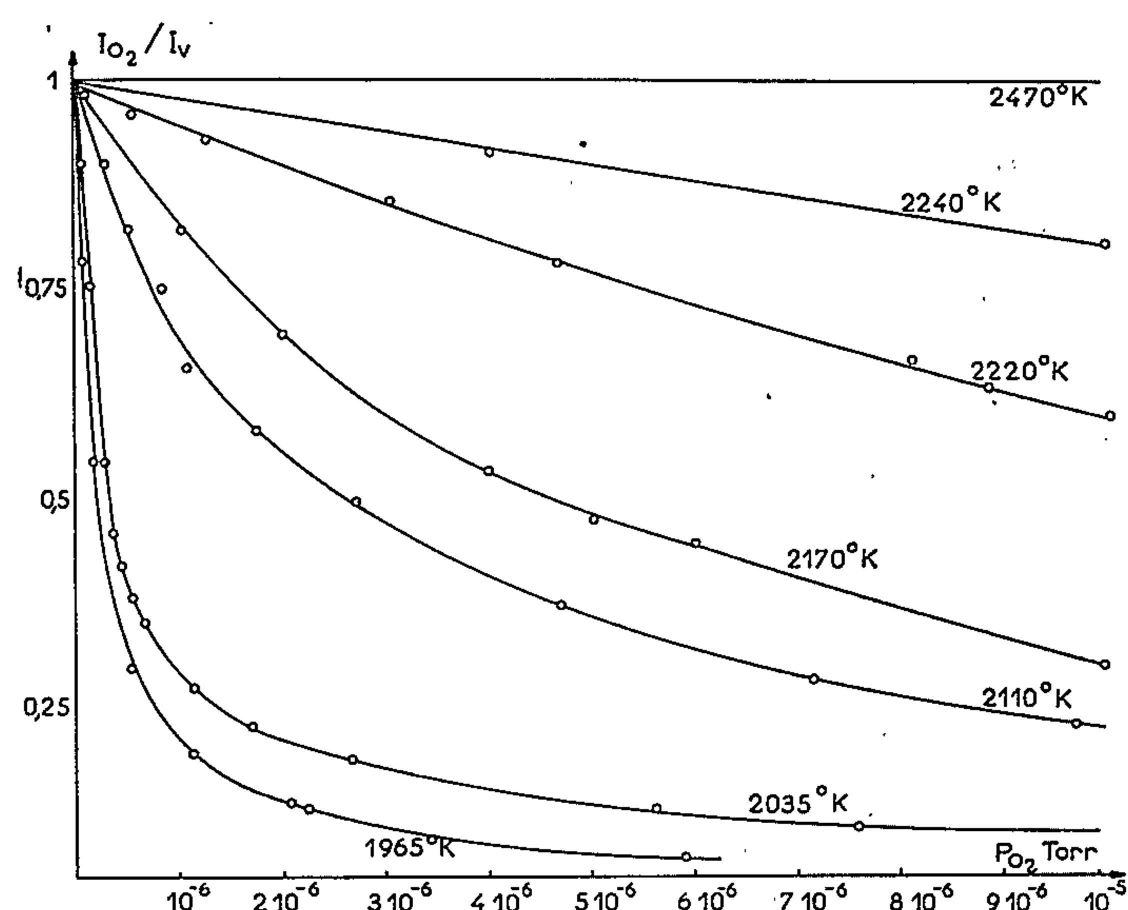


Fig. 2. — Émission électronique du rhénium en présence d'oxygène, en fonction de la pression d'oxygène.

L'identification des résultats expérimentaux et des résultats théoriques conduit alors aux conséquences suivantes :

— la vitesse d'adsorption de l'oxygène sur rhénium ne dépend pas du degré de recouvrement jusqu'à des valeurs de l'ordre de 0,25;

— la désorption de l'oxygène est vraisemblablement atomique comme dans le cas du tungstène et du molybdène;

— la chaleur d'adsorption atomique est de 135 ± 15 kcal/atome, pour un degré de recouvrement nul.

(*) Séance du 8 février 1965.

(1) C. Herring et M. H. Nichols, *Rev. Mod. Phys.*, 21, 1949, p. 185.
(2) B. Ch. Dyubua et B. N. Popov, *Radiotekh. i. Elektron*, 7, 1962, p. 1556.
(3) D. J. Collins et S. A. Hoenig, *Rev. Sc. Instr.*, 35, 1964, p. 15.
(4) M. C. Johnston et F. A. Vick, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A 151, 1935, p. 308.
(5) A. Eberhagen, *Forts. Physik*, 8, 1960, p. 245.
(6) R. V. Culver et F. C. Tomkins, *Adv. Catalysis*, 11, 1959, p. 67.
(7) I. Langmuir et D. S. Villars, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 1931, p. 486.
(8) G. Ehrlich, *Transactions of the 8th Vacuum Symposium and 2nd International Congress*, Pergamon Press, 1961.

(Centre de Cinétique physico-chimique du C. N. R. S. et École Nationale Supérieure des Industries chimiques, Université de Nancy, 1, rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Fluorométallates obtenus par dissolution d'oxydes métalliques dans un bain fondu à base de fluoroborate de potassium.* Note (*) de Mme **Suzanne Aléonard**, présentée par M. Georges Champetier.

La dissolution des oxydes Fe_2O_3, Co_3O_4, NiO, Mn_3O_4, Cr_2O_3, Al_2O_3, TiO_2, MoO_3 et WO_3 dans des mélanges à masses égales de fluorure et de fluoroborate de potassium, fondus à 900-950°C en creuset de graphite et sous argon, s'accompagne d'une réaction chimique conduisant à la formation de fluorométallates alcalins. Certains d'entre eux étaient déjà connus par ailleurs. Trois sont nouveaux : K_3MoF_6, K_2NaMoF_6 et K_3WF_6.

Au cours d'une étude sur l'électrolyse de bains fondus obtenus par dissolution d'oxydes métalliques dans un mélange à masses égales de fluorure et de fluoroborate de potassium, nous avons été amenée à étudier sous quelle forme s'effectuait cette dissolution.

Seul le cas de l'oxyde ZrO_2 a été étudié jusqu'ici par Polischuk (1) qui constate la formation des fluorozirconates K_2ZrF_6 ou K_3ZrF_7, selon la température. Nous étudions ici les dissolutions des oxydes suivants : Fe_2O_3, Co_3O_4, NiO, Mn_3O_4, Cr_2O_3, Al_2O_3, TiO_2, MoO_3 et WO_3. Ces oxydes sont introduits à 900°C sous argon et en creuset de graphite dans le bain (50 g KF + 50 g KBF_4 + 0,1 mole d'oxyde). Après refroidissement, le bain est étudié aux rayons X. Les résultats sont les suivants.

Le spectre Debye-Scherrer contient, à côté des raies intenses du fluoroborate (système orthorhombique) et de celles du fluorure, un certain nombre d'autres raies, correspondant généralement à un système cubique, caractéristiques de l'élément métallique introduit. Dans certains cas, il a été possible d'isoler le composé correspondant par traitement à l'eau de la masse refroidie pulvérisée.

Ces composés sont des fluorométallates alcalins qui peuvent être classés en trois groupes.

a. Complexes de structure cubique simple (ou quadratique) contenant l'élément métallique à la valence 2 (type pérovskite). — Ces complexes, connus par ailleurs, ont pu être isolés à partir des bains additionnés des oxydes Fe_2O_3, Co_3O_4 et Mn_3O_4. Leurs caractéristiques sont indiquées dans le tableau I.

Tableau I.

Noyau du complexe.	Formule du complexe.	Aspect.	a trouvé (Å).	a indiqué dans la littérature (Å).
Fe^{2+}	$KFeF_3$	Poudre jaune brune	4,122	4,124 (2)
Co^{2+}	$KCoF_3$	Poudre rose	4,063	4,071 (3)
Mn^{2+}	$KMnF_3$	Paillettes rose clair	4,181	4,191 (4) 4,182 (3)

Leur examen spectrographique n'indique, comme impuretés, qu'un peu des éléments : Na, Fe, Cu et Mg.

A ce type de structure doit être rattaché le complexe K_2NiF_4, quadratique, de paramètres $a = 4{,}006$ Å et $c = 13{,}07$ Å ([5]), retiré sous forme de plaquettes vert clair des bains additionnés d'oxyde de nickel.

b. Complexes de structure cubique à faces centrées, contenant l'élément métallique à la valence 4. — C'est le cas de la forme cubique du fluorotitanate, formée à partir des bains additionnés d'oxyde de titane. La différence entre le paramètre trouvé ($a = 8{,}238$ Å) et celui indiqué par Cox et Sharpe ($a = 8{,}32$ Å) ([6]) peut s'expliquer par l'influence de la température et de la vitesse de refroidissement sur un composé pouvant présenter, en outre, trois structures différentes (cubique, hexagonale, rhomboédrique).

c. Complexes de structure cubique à faces centrées contenant l'élément métallique à la valence 3. — A partir des bains additionnés des oxydes Fe_2O_3, Cr_2O_3, TiO_2 et Al_2O_3, ont pu être isolés les fluorométallates connus, de formule K_3MeF_6. Ces composés, cubiques à haute température, sont seulement pseudo-cubiques à froid ([7]). En fait, par refroidissement rapide, nous n'avons obtenu que la forme cubique. Par refroidissement lent, un ion K^+ (celui qui est coordiné à six ions F^-) est remplacé par un ion Na^+ (présent en quantité notable comme impureté du fluorure et du fluoroborate utilisés). L'aspect du produit n'est pas sensiblement modifié, mais la forme cubique vraie est conservée à froid.

Les complexes identifiés sont indiqués dans le tableau II.

TABLEAU II.

Noyau du complexe.	Formule du complexe.	Aspect.	a trouvé (Å).	a indiqué dans la littérature (Å).
Fe^{3+}...	K_3FeF_6	Poudre jaune brune assez soluble	8,58	8,62 ([8])
	K_2NaFeF_6	Id.	8,314	8,323 ([9])
Cr^{3+}...	K_2NaCrF_6	Poudre verte peu soluble	8,244	8,266 ([9])
Al^{3+}...	K_3AlF_6	Poudre blanche insoluble	8,405	8,49 ([10])
	K_2NaAlF_6	Id.	8,112	8,08 ([11]) ; 8,109 ([12])
Ti^{3+}...	K_2NaTiF_6	Poudre rose violet peu soluble	8,36	8,36 ([12])

Dans les bains additionnés des oxydes MoO_3 et WO_3 se forment également des complexes cubiques, à faces centrées, mais qui n'ont pu être isolés, étant donnée leur solubilité dans l'eau. L'analogie de leur structure avec celle des composés précédents permet de les considérer comme des complexes fluorés du molybdène et du tungstène trivalents, composés qui n'ont jamais été signalés jusqu'ici, et de leur attribuer la formule K_3MeF_6 quand le refroidissement est rapide. Le complexe cubique observé après refroidissement lent du bain additionné de MoO_3 correspond certainement à K_2NaMoF_6 : les intensités relatives observées pour les différents plans (h, k, l) de ce composé sont en tous points comparables à celles observées pour K_2NaCrF_6 et K_2NaFeF_6 ([9]).

Dans les tableaux III, IV et V sont indiquées les caractéristiques de diagrammes de poudre des composés K_3MoF_6, K_2NaMoF_6 et K_3WF_6.

TABLEAU III.

Diagramme de poudre du composé K_3MoF_6. $a = 8,64$ Å.

d.	*h, k, l.*	I.	*d.*	*h, k, l.*	I.
4,91	1 1 1	m +	1,654	5 1 1 3 3 3	m
4,26	2 0 0	m	1,521	4 4 0	ff
3,035	2 2 0	FF	1,456	5 3 1	m
2,583	3 1 1	f +	1,435	6 0 0 4 4 2	fff
2,142	4 0 0	m	1,361	6 2 0	m —
1,979	3 3 1	fff	1,318	5 3 3	ff
1,922	4 2 0	fff	1,247	4 4 4	m
1,757	4 2 2	m +	1,209	7 1 1 5 5 1	ff

TABLEAU IV.

Diagramme de poudre du composé K_2NaMoF_6. $a = 8,36$ Å.

d.	*h, k, l.*	I.	*d.*	*h, k, l.*	I.
4,74	1 1 1	m +	1,701	4 2 2	m +
4,11	2 0 0	m —	1,605	5 1 1 3 3 3	f
2,924	2 2 0	F +	1,476	4 4 0	m +
2,499	3 1 1	f	1,412	5 3 1	ff
2,394	2 2 2	m	1,393	6 0 0 4 2 2	fff
2,077	4 0 0	F	1,322	6 2 0	m
1,864	4 2 0	f	1,260	6 2 2	m

TABLEAU V.

Diagramme de poudre du composé K_3WF_6. $a = 8,65$ Å

d.	*h, k, l.*	I.	*d.*	*h, k, l.*	I.
4,95	1 1 1	F	1,529	4 4 0	m —
4,26	2 0 0	m	1,459	5 3 1	m —
3,035	2 2 0	FF	1,443	6 0 0 4 4 2	f
2,597	3 1 1	Fép.	1,366	6 2 0	F
2,149	4 0 0	m	1,319	5 3 3	m
1,979	3 3 1	f +	1,251	4 4 4	m
1,924	4 2 0	f +	1,211	7 1 1 5 5 1	ff
1,760	4 2 2	F +	1,201	6 4 0	ff
1,658	5 1 1 3 3 3	m			

Il est à noter que, dans nos expériences, des éléments métalliques tels que : Fe, Ti, Mo et W, introduits sous forme d'oxydes de valence supérieure se retrouvent surtout sous forme de fluorométallates de valence inférieure. Une telle réduction doit probablement être attribuée aux conditions expérimentales utilisées (atmosphère d'argon et creuset de graphite).

Il est à noter également que nous n'avons pu mettre en évidence la formation de complexes fluorés du molybdène et du tungstène hexavalents, pourtant certainement présents dans nos bains : outre le fait qu'ils

sont solubles dans l'eau (ils ne peuvent donc être isolés), leur maille cubique simple est grande ($a \neq 10$ Å) : leurs raies de diffraction nombreuses peuvent donc coïncider avec celles également nombreuses du fluoroborate.

(*) Séance du 8 février 1965.
(1) P. A. Polischuk, *Zh. Neorg. Khim.*, 9, 1964, p. 147.
(2) D. J. Machin, R. L. Martin et R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 1490.
(3) K. Knox, *Acta Cryst.*, 14, 1961, p. 583.
(4) A. Okazaki et Y. Suemune, *J. Phys. Soc. Japan*, 14, 1959, p. 1823.
(5) D. Balz et K. Plieth, *Z. Elektrochem.*, 59, 1955, p. 545.
(6) B. Cox et A. G. Sharpe, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 1783.
(7) F. A. Cotton et M. D. Meyers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 5023.
(8) H. Bode et E. Voss, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 290, 1957, p. 1.
(9) K. Knox et D. W. Mitchell, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1961, p. 253.
(10) Fiche A. S. T. M., 3-0615.
(11) L. Helmholz, *J. Chem. Phys.*, 31, 1959, p. 172.
(12) F. H. Bright et J. G. Wurms, *Canad. J. Chem.*, 36, 1958, p. 615.

(E. N. S. I. d'Électrochimie,
39, *boulevard Gambetta, Grenoble, Isère.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de la précipitation d'oxalates mixtes uranium-thorium.* Note (*) de MM. **Guy Brau**, **René Bressat**, **Bernard Claudel**, **Yves Trambouze** et **Henri Urbain**, transmise par M. Marcel Prettre.

Lorsqu'on introduit de l'acide oxalique dans une solution de nitrate de thorium et d'uranium IV, on précipite un oxalate mixte $U_xTh_{1-x}(C_2O_4)_2$, n-H_2O. Dans de telles conditions opératoires, x varie au cours de la précipitation.

Par contre, l'addition de la solution des nitrates à une solution saturée oxalique permet de préparer des oxalates mixtes homogènes.

Cacciari et coll. ([1]), puis Badard et Paris ([2]) ont préparé des oxalates mixtes $U_xTh_{1-x}(C_2O_4)_2$, n-H_2O par addition d'acide oxalique à une solution de nitrate de thorium et d'uranium IV dont le rapport cationique est celui de l'oxalate mixte désiré. Les derniers auteurs ont conclu de leurs analyses, radiocristallographique et thermogravimétrique, au caractère mixte du composé obtenu. Après avoir montré l'isomorphisme des oxalates d'uranium et de thorium au même degré d'hydratation ([3]), nous avons entrepris une étude analogue dans le but d'obtenir des oxalates mixtes vraiment homogènes, car l'existence d'une phase mixte n'implique pas que sa composition soit la même du cœur à la périphérie du grain.

En effet, lorsqu'on ajoute des quantités croissantes d'acide oxalique à dix solutions identiques de nitrate de thorium et d'uranium IV de composition $x = 0,50$, les valeurs de x effectivement obtenues dans le solide, données par l'analyse chimique avec une incertitude absolue ne dépassant pas 0,01, varient en fonction de la fraction u de la quantité théorique d'acide oxalique, comme l'indique le tableau I. Dans la série de mesures A, le précipité est filtré après quelques heures de contact avec la phase liquide, alors que dans la série de mesures B, la filtration suit immédiatement la précipitation.

TABLEAU I.

	Échantillon.									
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
u......	1/10	2/10	3/10	4/10	5/10	6/10	7/10	8/10	9/10	10/10
(A)....	0,70	0,69	0,64	0,61	0,60	0,55	0,56	0,52	0,50	0,49
(B)....	Pas de précipité		0,68	0,69	0,68	0,63	0,63	0,62	0,58	0,55

Le tableau I montre que :

— la concentration en uranium décroît du cœur à la périphérie du grain;

— la composition du précipité est plus proche de celle de la solution lorsqu'on le laisse en présence de la phase liquide.

De plus, l'analyse radiocristallographique du produit final montre que son réseau est mal organisé et que les paramètres cristallins ne suivent pas la loi de Végard.

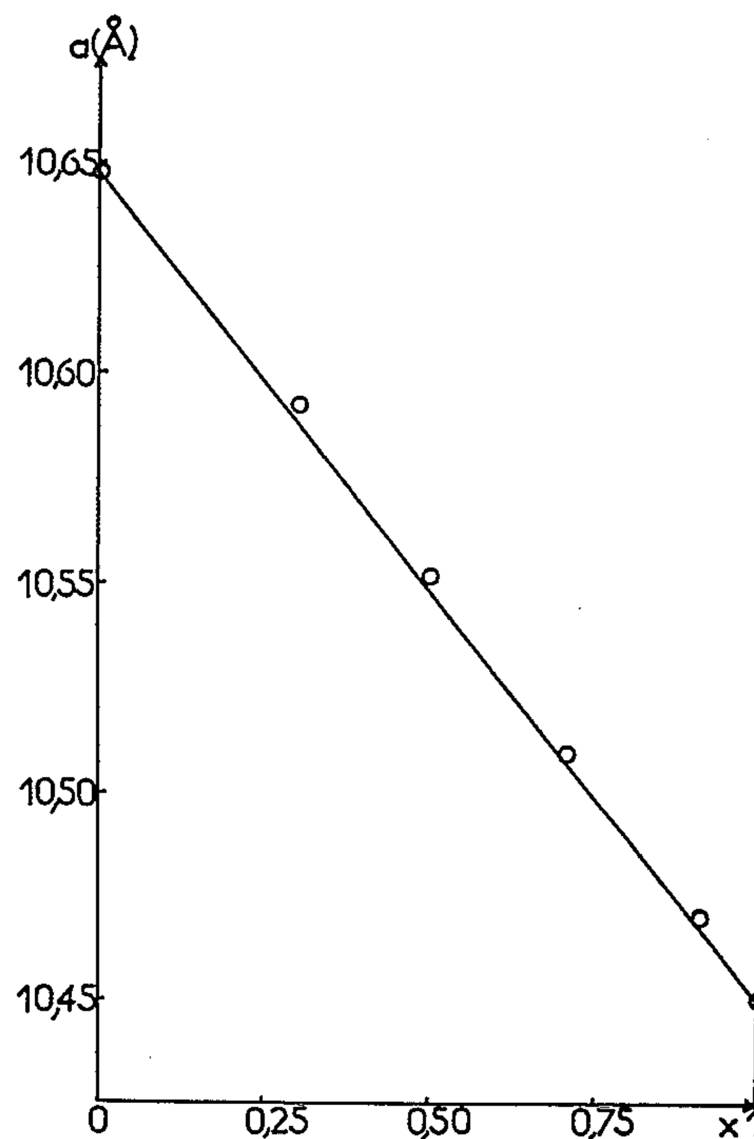
Cet écart de composition entre le précipité et la solution initiale peut être dû à des différences de solubilité à l'équilibre et de cinétique de précipitation. Ces grandeurs sont fonction des concentrations respectives en U^{4+}, Th^{4+} et $(C_2O_4^{--})$. Si, en particulier, cette dernière concentration varie très peu ou est maintenue constante, on peut penser que le rapport $(U^{4+})/(Th^{4+})$, sera le même pour la solution et pour le précipité.

Pour le vérifier, nous avons inversé l'ordre des réactifs : dans ce cas, la solution des nitrates se trouve en présence d'un excès d'acide oxalique. Le tableau II montre que la composition du précipité reste alors constante en fonction de la fraction ν de la quantité théorique de nitrate.

TABLEAU II.

	Échantillon.			
	1.	2.	3.	4.
ν............	1/4	1/2	3/4	1
x............	0,50	0,50	0,50	0,50

A fortiori, x doit rester constant au cours de la précipitation lorsqu'on opère en présence d'acide oxalique solide : la concentration en ions oxalate est alors rendue rigoureusement constante d'un bout à l'autre de la précipitation. C'est ce que l'expérience a vérifié.



Les oxalates mixtes ainsi obtenus sont beaucoup mieux cristallisés, et nous avons vérifié sur les déhydrates qu'ils suivent la loi de Végard, le paramètre a de leur maille orthorhombique étant une fonction linéaire de x (*figure*).

(*) Séance du 8 février 1965.

[1] A. CACCIARI, G. GOCLIATI, R. DE LEONE et S. FERRARI, Brevet belge n° 620.944, 1962.

[2] A. BADARD et J. PARIS, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3421.

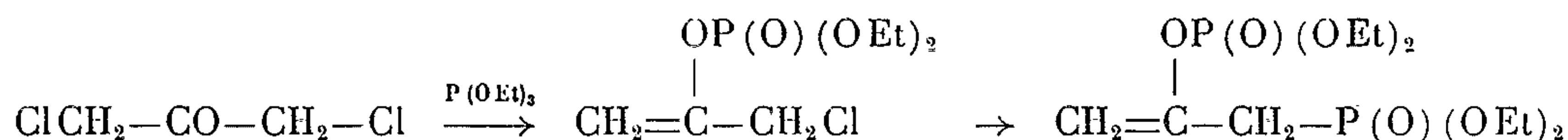
[3] R. BRESSAT, B. CLAUDEL et Y. TRAMBOUZE, *J. Chim. Phys.*, 60, 1963, p. 1265.

(*Institut de Recherches sur la Catalyse,*
C. N. R. S., 30, *boulevard de l'Hippodrome, Villeurbanne, Rhône.*)

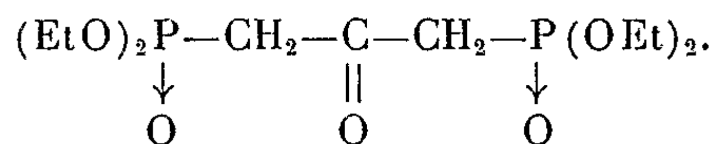
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation de l'acétone diphosphonate-1.3 et ses applications en synthèse.* Note (*) de MM. **Henri Normant** et **Georges Sturtz**, présentée par M. Marcel Delépine.

La préparation de l'acétone diphosphonate-1.3 et de son éther énolique ouvre la voie à de nouvelles réactions carbanioniques. Une synthèse de cétones biéthyléniques symétriques ou dissymétriques et de cyclopropylcétones éthyléniques est ainsi possible.

La dichloro-1.3 acétone réagit sur le phosphite triéthylique en donnant un phosphate-phosphonate ([1]) :



rendant impossible la préparation, par cette voie, de l'acétone diphosphonate-1.3 :



Le principe de notre synthèse repose sur la préparation du phosphonate (I) à partir de (II) aisément accessible ([2]).



L'action des réactifs nucléophiles ou basiques sur (II) conduit au phosphonate acétylénique (III) par l'intermédiaire allénique (IV) :



Cette réaction semble plus avantageuse pour l'obtention du composé (III) que les méthodes déjà décrites [([1]), ([3]), ([4])].

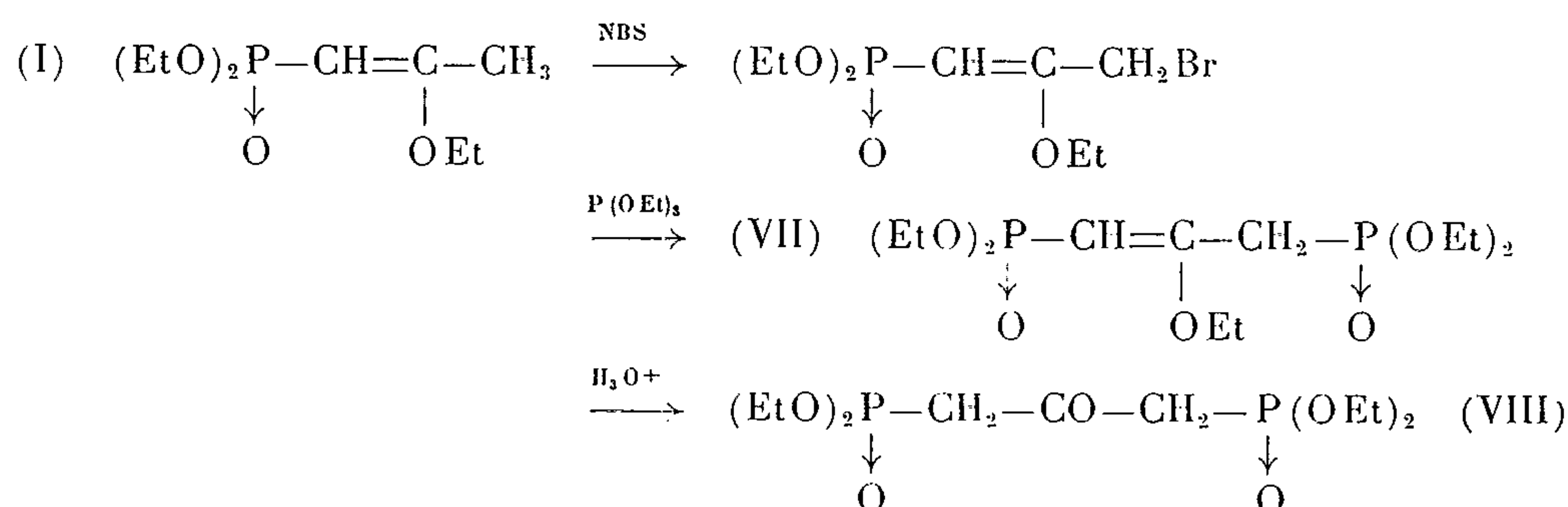
Avec RMgX on peut isoler (IV); les bases fortes (EtO^- et H^-) engendrent (III). Ces résultats sont en accord avec les isomérisations prototropiques signalées dans la littérature [([3]), ([4]), ([5])].

En milieu acide, l'addition de l'eau sur (III) conduit uniquement au β-cétophosphonate (V). (III) additionne également les réactifs nucléophiles [([6]), ([7])] : l'alcool en milieu EtONa fournit le composé (I).

Le phosphonate (VI), isomère de (II) donne des résultats analogues.



La bromation au N-bromosuccinimide ([8]) de (I) suivie d'une isomérisation d'Arbouzov avec le phosphite triéthylique entre 130-170° permet d'obtenir le diphosphonate (VII). Celui-ci est hydrolysé, en milieu acide en acétone diphosphonate-1.3 (VIII) :



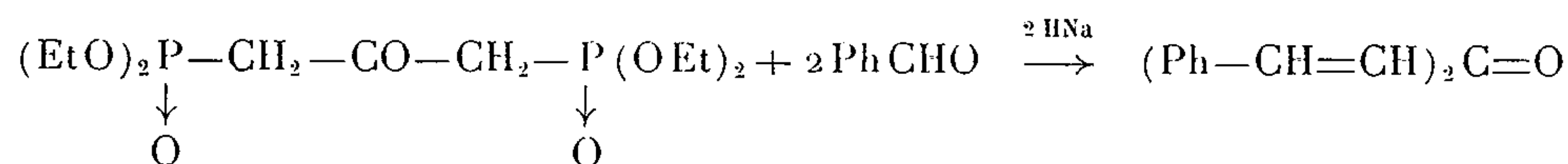
Dans le tableau I figurent les constantes des principaux composés obtenus.

Tableau I.

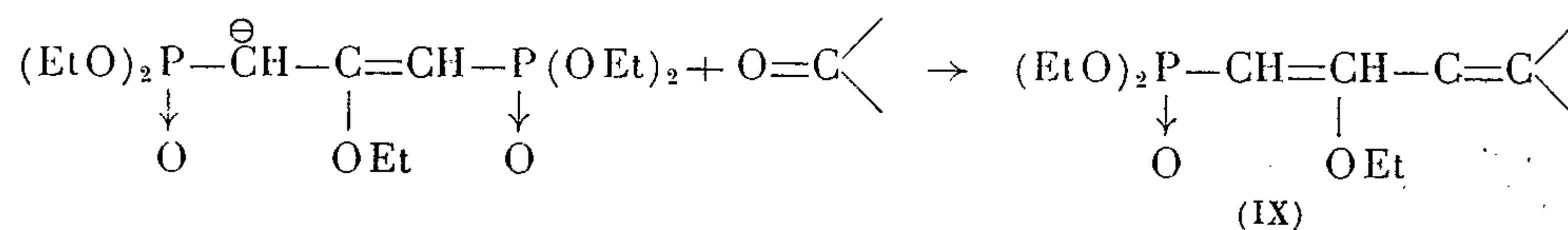
N°.		É (°C/mmHg).	n_D^t.	d_4^t.	Rdt (%).	P %. Calc.	P %. Tr.
(I)......	$C_9H_{19}O_4P$	98/0,1	1,4495/22	1,056	75	13,93	13,80
(II).....	$C_7H_{14}O_3BrP$	98/1	1,4730/19	1,370	90	12,05	12,13
(III).....	$C_7H_{13}O_3P$	95/0,5	1,4471/21	1,079	86	17,58	17,10
(IV).....	$C_7H_{13}O_3P$	86/0,9	1,4631/21	1,092	45	17,58	16,57 (*)
(V)......	$C_7H_{15}O_4P$	88/0,1	1,4350/21	1,111	88	15,94	15,88
(VI).....	$C_7H_{14}O_3BrP$	95/0,5	1,4750/20	1,353	85	12,05	12,15
(VII)....	$C_{13}H_{28}O_7P_2$	166/0,3	1,4600/23	1,163	30	17,29	17,28
(VIII)...	$C_{11}H_{24}O_7P_2$	175/0,6	1,4490/24	1,194	Th.	18,76	18,69

(*) Légèrement souillé de bromé de départ difficilement séparable par distillation.

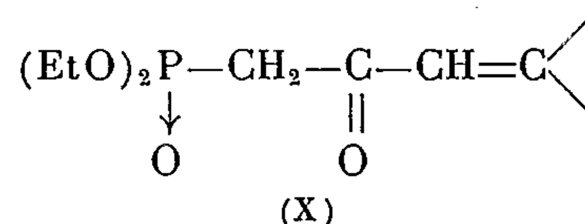
L'acétone diphosphonate-1.3 (VIII) donne, entre 5 et 10°, avec l'hydrure de sodium dans le diméthoxy-1.2 éthane (DME), un monocarbanion. La condensation à froid du benzaldéhyde, en présence de 2 HNa, permet d'isoler la dibenzylidène acétone (Rdt 37 %); F 113°.



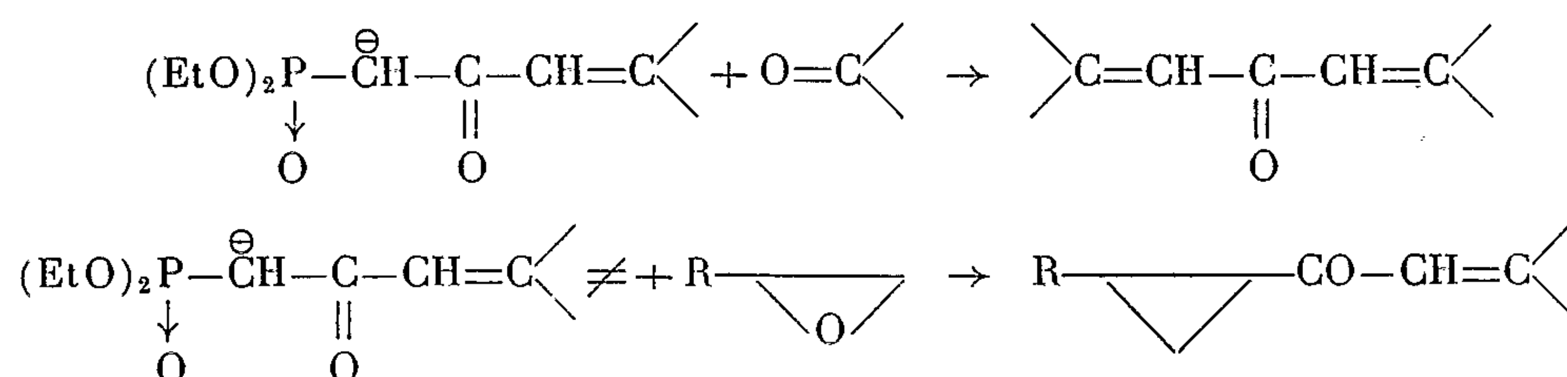
Cependant il est plus intéressant de s'adresser à l'éther d'énol diphosphonate (VII). Celui-ci donne, à 45° et dans les mêmes conditions (HNa et DME), un monocarbanion stable et plus réactif. L'action de ce carbanion sur les composés carbonylés conduit aux éthoxydiènes phosphonates (IX) isolables.



Par hydrolyse acide de (IX) on obtient les β-cétophosphonates γ-éthyléniques (X).



Ceux-ci, à leur tour, peuvent être transformés en carbanions par action de HNa. Ils donnent avec les cétones et les époxydes les réactions que nous avons déjà décrites avec les β-cétophosphonates simples [(9), (10)].



Il est ainsi possible de réaliser des attaques sélectives en α et α′ du groupe C=O de (VIII).

Les produits obtenus figurent dans le tableau II. Les rendements sont calculés par rapport au diphosphonate de départ. L'étude infrarouge et ultraviolette montre, en accord avec les observations antérieures (11), que la double liaison du groupe cyclohexylidène des deux dernières cétones est, en quasi-totalité, endocyclique. Le premier composé est un mélange des trois formes possibles.

Tableau II.

		É (°C/mm Hg).	n_D^t.	Rdt (%).	C %. Calc.	C %. Tr.	H %. Calc.	H %. Tr.
=CH—CO—CH=...	$C_{15}H_{22}O$	118-120/0,2	1,5230/23	44	82,50	81,81	10,00	10,12
—CH_2—CO—CH=C$(CH_3)_2$...	$C_{12}H_{18}O$	68/0,05	1,5067/22	80	80,84	80,30	10,20	10,04
—CH_3—CO—CH_3..	$C_{12}H_{18}O$	77/0,15	1,4888/21	45	80,84	80,63	10,20	10,60

Les recherches sont poursuivies sur la préparation de dicyclopropylcétones; une extension de cette étude aux phosphinates et oxydes de phosphines acétyléniques est envisagée. Les détails expérimentaux seront publiés ailleurs.

(*) Séance du 8 février 1965.

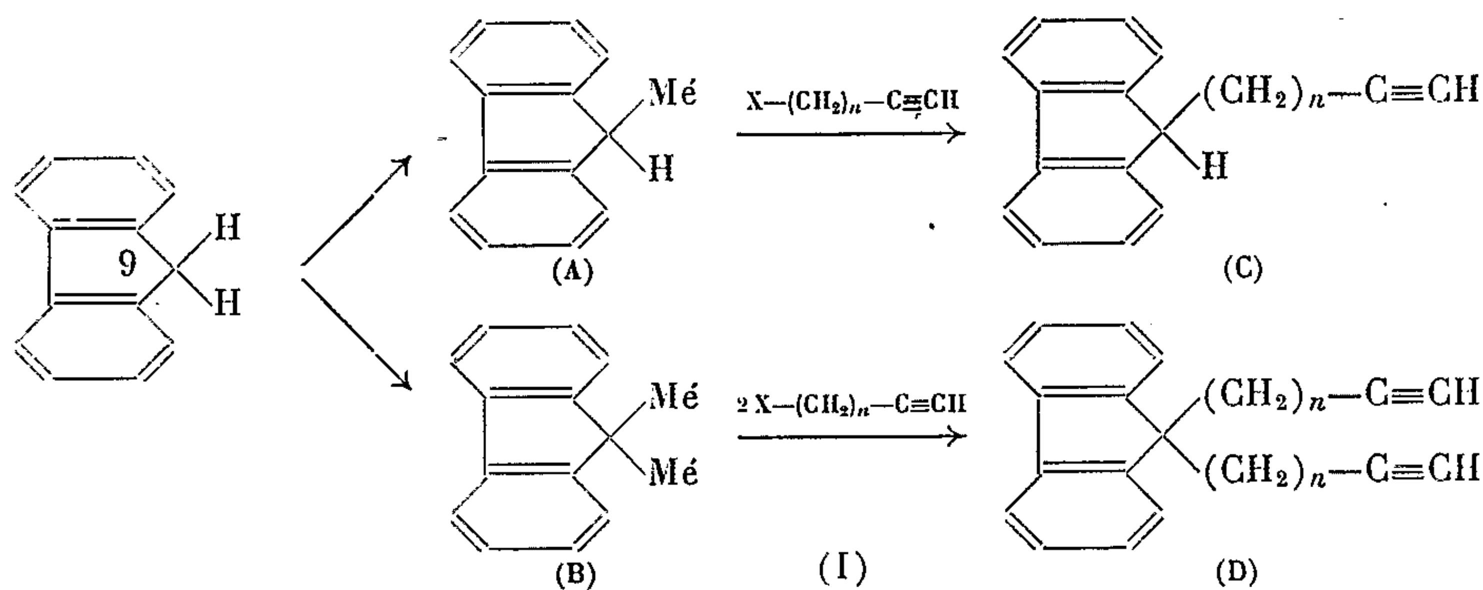
(1) H. I. Jacobson, M. J. Griffin, S. Preis et E. V. Jensen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 2608.
(2) U. S. 2.827.475 (*Chem. Abstr.*, 52, 11472).
(3) A. P. Boisselle et N. A. Meinhardt, *J. org. Chem.*, 27, 1962, p. 1828.
(4) V. Mark, *Tetrahedron Letters*, 1962, p. 281.
(5) B. I. Ionin et A. A. Petrov., *Zh. obshch. Khim.*, 34 [4], 1964, p. 1174.
(6) B. C. Saunders et P. Simpson, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 3351.
(7) A. N. Pudovik et N. G. Khusainova, *Zh. obshch. Khim.*, 34 [7], 1964, p. 2470.
(8) L. F. Hatch et K. E. Harwell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 6002.
(9) H. Normant et G. Sturtz, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1800.
(10) G. Sturtz, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2349.
(11) H. Fritel, *Thèse*, Paris, 1956.

(*Laboratoire de Synthèse organique, Sorbonne, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions de compétition entre hydrogènes mobiles dans les dérivés acétyléniques du fluorène.* Note (*) de
MM. **Jean-Albert Gautier, Marcel Miocque** et **Henri Moskowitz**,
présentée par M. Marcel Delépine.

La réactivité comparée des hydrogènes mobiles fluoréniques et acétyléniques a été étudiée dans le cas des fluorénylalcynes vis-à-vis des réactions d'alcoylation, d'aminométhylation et de carbonatation. L'aminométhylation intéresse exclusivement l'hydrogène acétylénique, tandis que l'alcoylation et la carbonatation peuvent affecter la fonction acétylénique ou le sommet fluorénique, cette alternative étant sous la dépendance des conditions opératoires et spécialement du solvant.

Il est bien connu que les deux hydrogènes mobiles du sommet 9 du fluorène sont facilement remplacés par des métaux, livrant des dérivés mono ou dimétalliques qui conduisent, par alcoylation, à des fluorènes mono ou disubstitués. Nous avons appliqué cette réaction en vue de préparer des fluorénylalcynes selon le schéma suivant ([1]) :

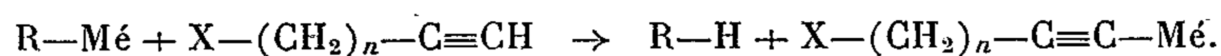


Ces fluorénylalcynes ont ensuite été soumis à diverses réactions dont certaines intéressent les hydrogènes mobiles, et nous avons été amenés ainsi à étudier les phénomènes de compétition susceptibles d'opposer les hydrogènes fluoréniques aux hydrogènes acétyléniques. La présente Note leur est consacrée, et elle ne comporte qu'un minimum de descriptions expérimentales, celles-ci étant détaillées dans d'autres recueils ([2]).

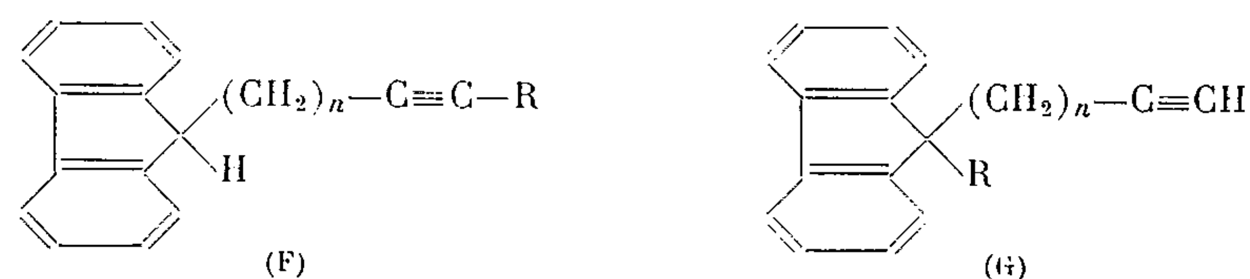
Une première série d'observations concerne les réactions (I) au cours desquelles on ajoute au fluorène mono ou dimétallé une ou deux moles d'un halogénure acétylénique, respectivement en solvant éther ou ammoniac liquide. L'isolement des produits (C) et (D) avec des rendements convenables exclut en grande partie la possibilité d'une réaction parasite avec déplacement du métal par la fonction acétylénique selon le schéma :

$$\text{R—Mé} + \text{X—(CH}_2)_n\text{—C}\equiv\text{CH} \rightarrow \text{R—H} + \text{X—(CH}_2)_n\text{—C}\equiv\text{C—Mé}.$$

Le fluorène se comporte ici comme un acide plus fort que les acétyléniques vrais qui lui sont opposés, aussi bien dans l'éther que dans l'ammoniac liquide.

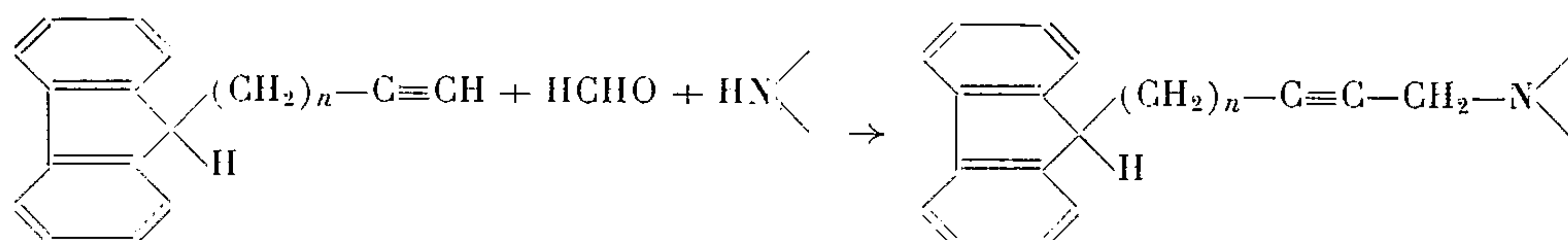


Un second groupe d'expériences a porté sur les fluorénylalcynes du type (C). Ces composés ont été soumis à trois réactions de substitution aux hydrogènes mobiles : réaction de Mannich, carbonatation, alcoylation, qui pouvaient conduire aux dérivés de type :



ou même à des composés bisubstitués mixtes.

La réaction de Mannich a conduit avec des rendements convenables à des amines acétyléniques bisubstituées :



En aucun cas, nous n'avons pu faire porter la réaction sur l'hydrogène fluorénique des fluorénylalcynes, ni même du fluorène lui-même.

L'alcoylation et la carbonatation empruntent des voies nettement différentes, puisqu'elles procèdent par l'intermédiaire de dérivés métalliques. Les résultats observés se divisent en quatre groupes :

1. L'alcoylation après action de l'amidure de sodium dans l'ammoniac liquide donne de bons résultats en produits de type (G).

2. La même réaction après métallation par le phényllithium dans l'éther conduit à des rendements faibles ou nuls en produits (G).

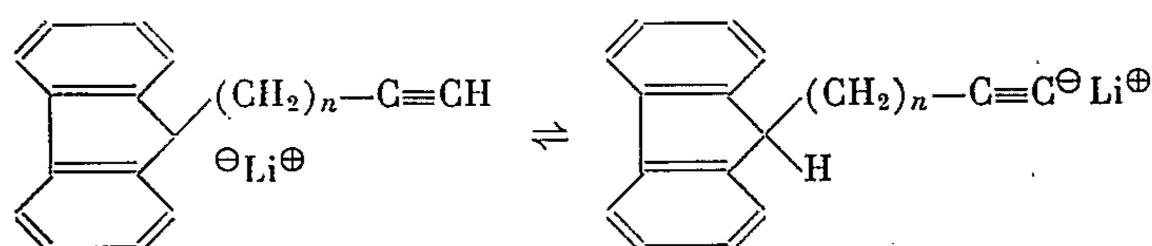
3. La carbonatation de fluorénylalcynes sodés par l'amidure de sodium dans l'ammoniac et évaporation du solvant n'a donné aucun résultat.

4. La même carbonatation conduite après action du phényllithium dans l'éther livre avec des rendements acceptables des acides de structure (F).

Ce bilan apparemment contradictoire appelle quelques commentaires. Dans l'ammoniac liquide, l'hydrogène fluorénique est nettement plus mobile que l'hydrogène acétylénique : il se forme un carbanion fluorénique rouge qui se laisse aisément alcoyler, mais dont la carbonatation après départ d'ammoniac n'est pas possible. Nullement lié à la présence d'un hydrogène acétylénique compétitif (on l'observe avec les fluorénylalcanes correspondants), ce phénomène paraît dû à la formation à partir de l'anhydride carbonique et de l'ammoniac résiduel de dérivés carbamiques acides, susceptibles de décomposer la combinaison métallique avant sa carbonatation.

Dans l'éther, l'action du phényllithium sur les fluorénylalcynes fait apparaître une coloration rouge orangé qui, après 30 mn environ, fait place à un milieu trouble blanc. L'addition d'un agent alcoylant au

mélange encore coloré engendre 10 à 15 % de dérivé alcoylé (G); si, en revanche, la même réaction est effectuée après plusieurs heures (milieu blanc), aucune alcoylation n'est possible, tandis que l'action de l'anhydride carbonique permet d'obtenir les acides de type (F). Nous pensons que dans l'éther, les deux hydrogènes mobiles se partagent d'abord le métal pour conduire à deux dérivés métalliques en équilibre :



Le milieu est alors coloré par le carbanion fluorénique. L'équilibre est ensuite déplacé grâce à l'insolubilité du carbanion acétylénique qui, de ce fait, subsiste seul en fin de réaction, inapte à l'alcoylation, mais transformable en acide par l'anhydride carbonique.

La comparaison des hydrogènes mobiles fait donc apparaître :

1. La réactivité du seul hydrogène acétylénique dans la réaction de Mannich, l'hydrogène fluorénique restant curieusement inerte.

2. La prépondérance du premier hydrogène fluorénique sur l'hydrogène acétylénique vis-à-vis des agents de métallation.

3. Des résultats plus nuancés en ce qui concerne le deuxième hydrogène fluorénique et l'hydrogène acétylénique, de mobilité sans doute peu différentes : dans l'ammoniac liquide, prépondérance fluorénique; dans l'éther, prépondérance acétylénique.

Au total, l'assimilation des molécules à hydrogènes actifs à des acides très faibles, qu'on peut classer en fonction des pK_a ne saurait suffire à rendre compte de la réactivité de ces molécules : la solubilité des produits, la nature du réactif antagoniste pouvant, comme on l'a vu, modifier, voire inverser, le sens des réactions de compétition. Néanmoins, un tel rapprochement, assorti d'une interprétation prudente, est de nature à faciliter la compréhension de certaines réactions compétitives et conserve dans beaucoup de cas une valeur prévisionnelle.

(*) Séance du 8 février 1965.

(1) Mé désigne l'atome de métal.

(2) J.-A. Gautier, M. Miocque et H. Moskowitz, *J. Organometallic Chem.*, 1, 1964, p. 212-221; *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

(Laboratoire de Chimie organique de la Faculté de Pharmacie de Paris.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *La pyrolyse de l'isopentane pur.* Note (*) de MM. **André Combes**, **René Martin** et **Michel Niclause**, présentée par M. Georges Champetier.

On étudie la pyrolyse, à faible avancement, de l'isopentane pur dans des récipients en pyrex (T = 480°C, P_0 = 25 mm de mercure). La composition des produits de la réaction est déterminée par chromatographie gazeuse et est interprétée à l'aide d'un mécanisme en chaînes, dont on précise les processus de propagation. On montre que certaines modifications des parois du réacteur en pyrex n'affectent pratiquement pas la vitesse initiale de pyrolyse de l'isopentane pur.

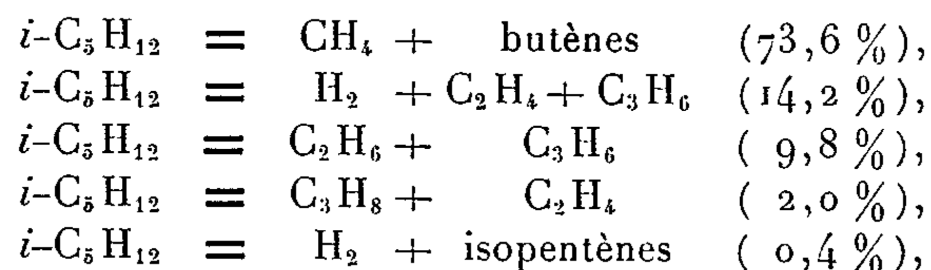
En 1962, nous avons entrepris l'étude de la pyrolyse de l'isopentane à faible avancement (inférieur à 10 %), afin de déterminer les *caractéristiques analytiques et cinétiques* de cette réaction, *à l'instant initial.* Nous avons utilisé un montage statique à volume constant et des récipients en *pyrex.* Pour suivre la réaction en fonction du temps, nous avons employé la technique de la chromatographie gazeuse et la méthode manométrique (manomètre différentiel à phtalate de butyle). L'isopentane utilisé avait une pureté de 99,99 mole % (l'impureté principale était le pentane-*n*). Le maximum de précautions a été pris pour opérer *en l'absence de traces d'oxygène*, qui peuvent modifier considérablement la vitesse initiale de pyrolyse de nombreux hydrocarbures saturés [(1), (2)].

Le but de la présente Note est de résumer les résultats que nous avons obtenus à 480°C, pour une pression initiale de 25 mm de mercure.

1. *L'analyse, par chromatographie gazeuse,* montre que les produits de pyrolyse de l'isopentane sont essentiellement les suivants : hydrogène; méthane, éthane, propane; éthylène, propène, butènes (isobutène, butène-1, butènes-2 *cis* et *trans*), isopentènes.

La figure 1 montre la composition de ces produits en fonction du temps, dans un réacteur en pyrex de rapport Surface/Volume (s/v) égal à 0,8 cm^{-1}.

La réaction peut être essentiellement représentée par les cinq équations stœchiométriques suivantes :



$$i\text{-}C_5H_{12} = CH_4 + \text{butènes} \quad (73{,}6\ \%),$$
$$i\text{-}C_5H_{12} = H_2 + C_2H_4 + C_3H_6 \quad (14{,}2\ \%),$$
$$i\text{-}C_5H_{12} = C_2H_6 + C_3H_6 \quad (9{,}8\ \%),$$
$$i\text{-}C_5H_{12} = C_3H_8 + C_2H_4 \quad (2{,}0\ \%),$$
$$i\text{-}C_5H_{12} = H_2 + \text{isopentènes} \quad (0{,}4\ \%),$$

dont les importances relatives, à l'instant initial, sont indiquées entre parenthèses.

Il en est de même dans un réacteur en pyrex de rapport $s/v = 11\ cm^{-1}$, dont les parois ont été recouvertes de Pb O.

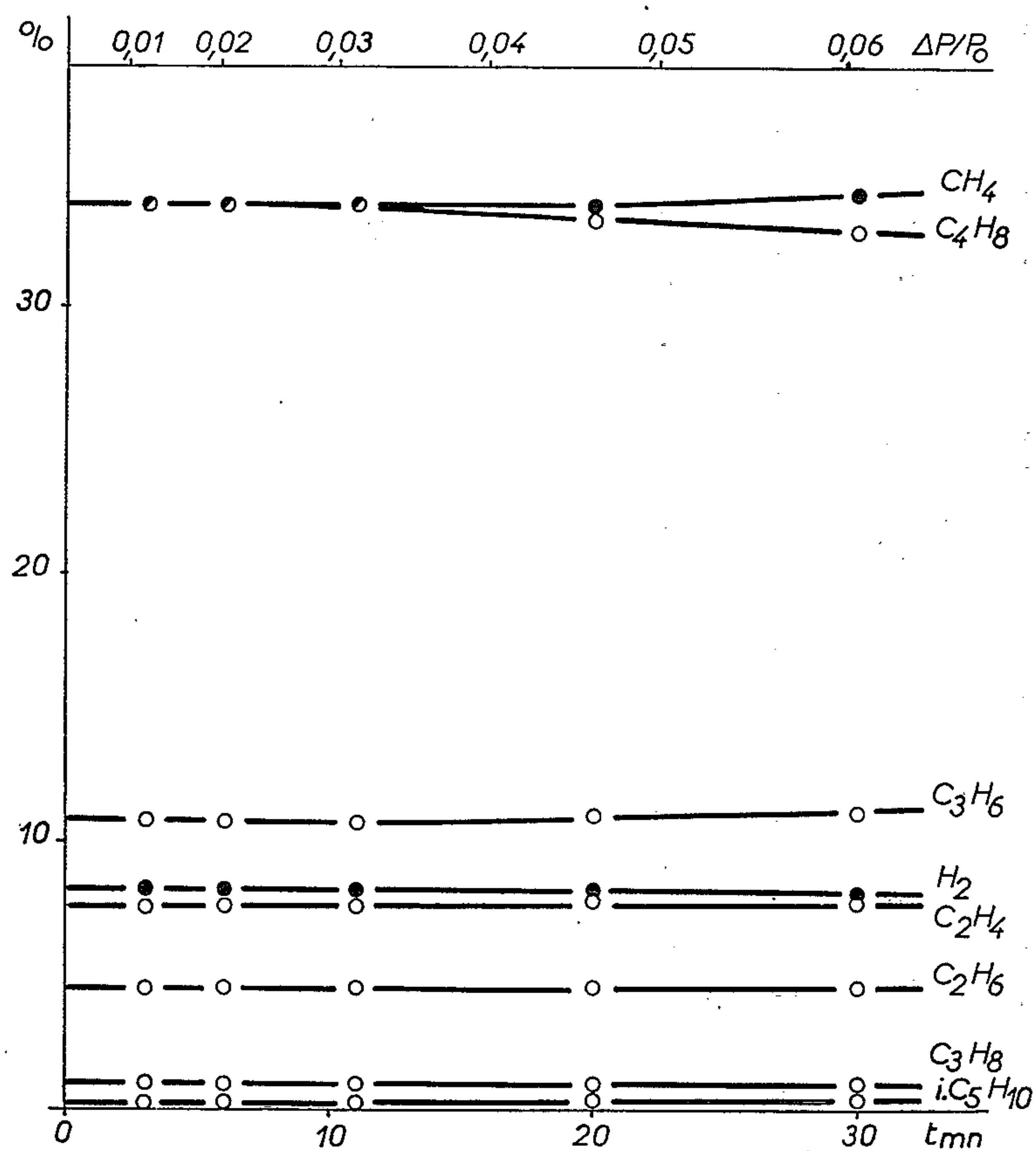


Fig. 1. — Composition des produits de pyrolyse de l'isopentane en fonction du temps.
$P_0 = 25$ mm Hg, T = 480°C.
Réacteur en pyrex ($s/v = 0,8$ cm^{-1}).

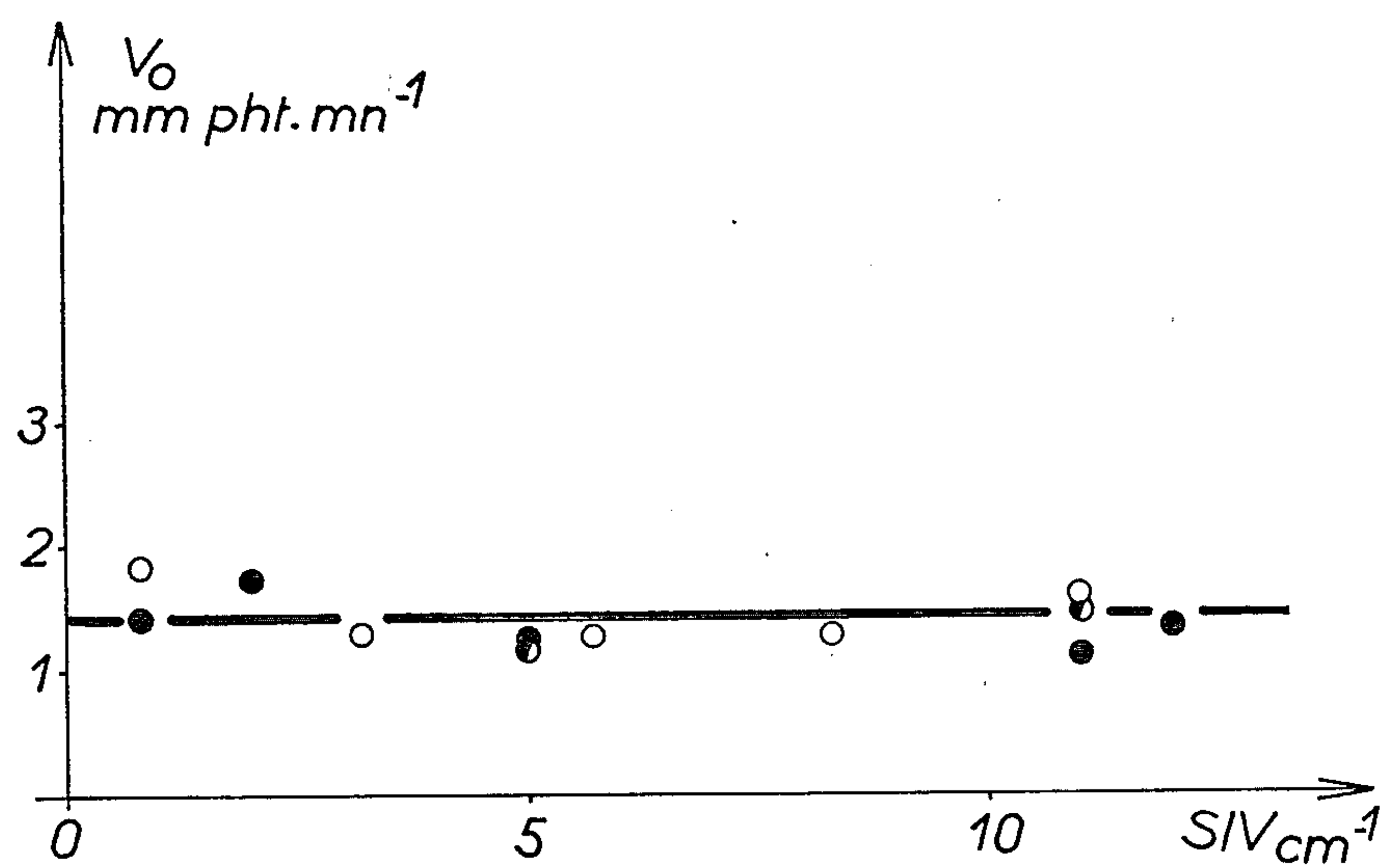
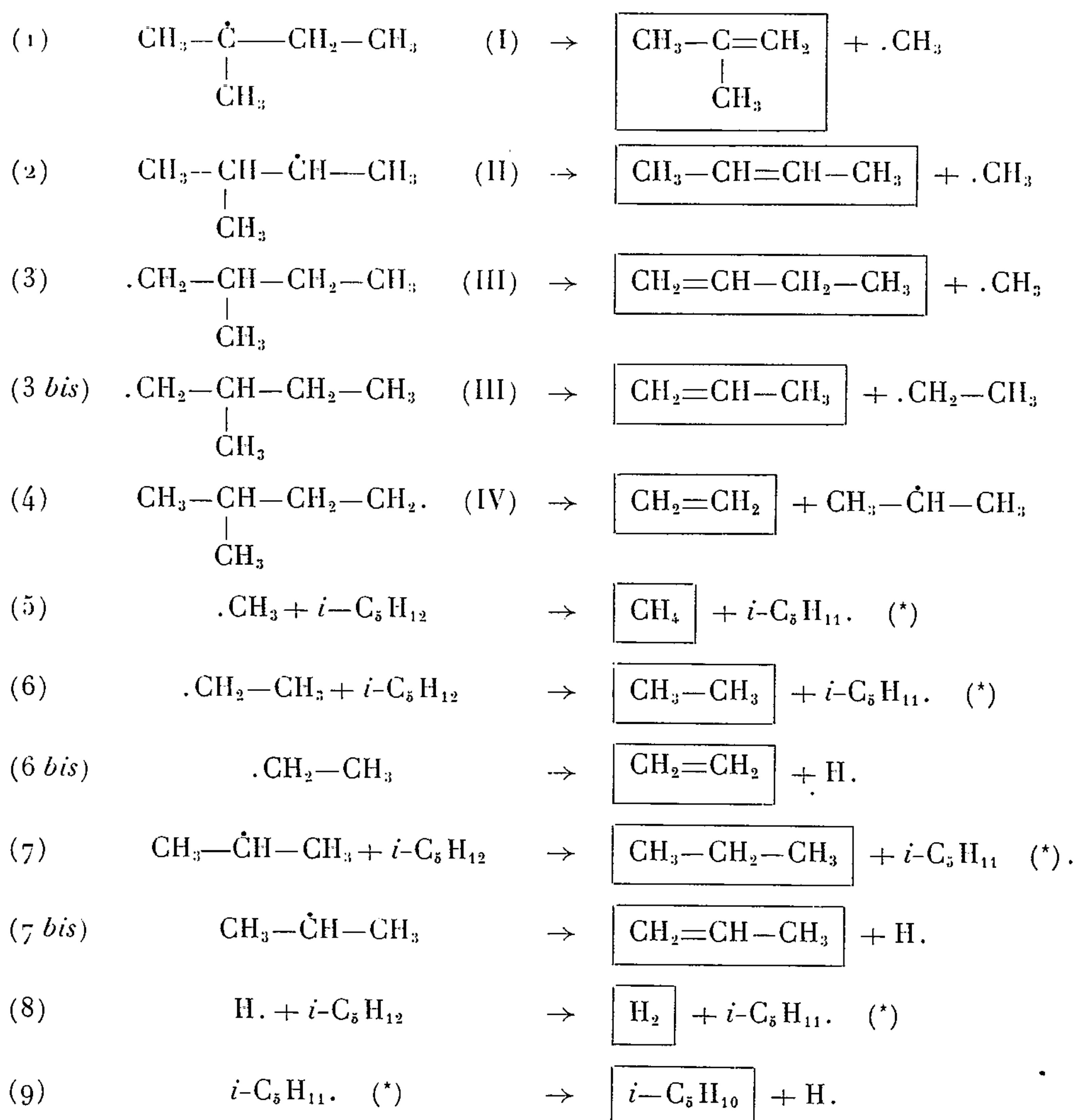


Fig. 2. — Vitesse initiale de pyrolyse de l'isopentane en fonction du rapport s/v du réacteur.
$P_0 = 25$ mm Hg, T = 480°C.
○ pyrex.
◐ pyrex traité à KCl.
● pyrex traité à PbO.

Ces résultats analytiques peuvent s'interpréter à l'aide d'un *mécanisme en chaînes*, *propagées* par les processus indiqués dans le tableau I.

TABLEAU I.

Processus de propagation des chaînes dans la pyrolyse de l'isopentane.



(1)	$CH_3-\dot{C}(CH_3)-CH_2-CH_3$	(I)	→	$\boxed{CH_3-C(CH_3)=CH_2}$ + $.CH_3$
(2)	$CH_3-CH(CH_3)-\dot{C}H-CH_3$	(II)	→	$\boxed{CH_3-CH=CH-CH_3}$ + $.CH_3$
(3)	$.CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$	(III)	→	$\boxed{CH_2=CH-CH_2-CH_3}$ + $.CH_3$
(3 *bis*)	$.CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$	(III)	→	$\boxed{CH_2=CH-CH_3}$ + $.CH_2-CH_3$
(4)	$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_2.$	(IV)	→	$\boxed{CH_2=CH_2}$ + $CH_3-\dot{C}H-CH_3$
(5)	$.CH_3 + i-C_5H_{12}$		→	$\boxed{CH_4}$ + i-$C_5H_{11}.$ (*)
(6)	$.CH_2-CH_3 + i$-C_5H_{12}		→	$\boxed{CH_3-CH_3}$ + i-$C_5H_{11}.$ (*)
(6 *bis*)	$.CH_2-CH_3$		→	$\boxed{CH_2=CH_2}$ + H.
(7)	$CH_3-\dot{C}H-CH_3 + i$-C_5H_{12}		→	$\boxed{CH_3-CH_2-CH_3}$ + i-C_5H_{11} (*).
(7 *bis*)	$CH_3-\dot{C}H-CH_3$		→	$\boxed{CH_2=CH-CH_3}$ + H.
(8)	H. + i-C_5H_{12}		→	$\boxed{H_2}$ + i-$C_5H_{11}.$ (*)
(9)	i-$C_5H_{11}.$ (*)		→	$\boxed{i-C_5H_{10}}$ + H.

(*) i-$C_5H_{11}.$ ≡ (I) ou (II) ou (III) ou (IV).

2. La *vitesse initiale* V_0 de pyrolyse de l'isopentane pur, dans des réacteurs en pyrex, est *pratiquement indépendante* du rapport s/v ($0,8 < s/v$ cm$^{-1} < 12$), contrairement à ce qui a été observé par Bryce et Chrysochoos [3] dans des récipients en silice. Le dépôt de KCl ou de Pb O sur les parois n'affecte pratiquement pas, non plus, la vitesse initiale de pyrolyse de l'isopentane (*fig.* 2).

Nous pensons donc que la pyrolyse de l'isopentane pur est une réaction *essentiellement homogène* (du moins dans des réacteurs en pyrex « propre »

ou en pyrex recouvert de KCl ou de Pb O) comme la décomposition thermique du propane pur [2] et du butane-*n* pur [4].

L'éventualité de la participation à l'initiation et à la terminaison des chaînes, de processus hétérogènes, ne peut pas être totalement éliminée; mais elle nous paraît peu probable dans nos conditions expérimentales, car il faudrait alors que les traitements de parois envisagés modifient dans un même rapport les vitesses d'initiation et de terminaison [(2), (4)].

(*) Séance du 8 février 1965.

(1) J. Engel, A. Combe, M. Letort et M. Niclause, *Rev. Inst. Fr. Pétrole*, 12, 1957, p. 627.

(2) R. Martin, M. Niclause et M. Dzierzynski, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1786 *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 286 et 790; R. Martin et M. Niclause, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 802.

(3) W. A. Bryce et J. Chrysochoos, *Trans. Faraday Soc.*, 59, 1963, p. 1842.

(4) J. H. Purnell et C. P. Quinn, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 4128.

(*Laboratoires de Chimie générale et de Cinétique chimique,*
E.N.S.I.C. et Faculté des Sciences,
1, *rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques réactions des superoxydes alcalins avec divers composés organiques.* Note (*) de MM. **André Le Berre** et **Yves Berguer**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Les superoxydes alcalins MO_2 réagissent facilement à froid en milieu anhydre avec divers corps organiques, notamment avec les composés carbonylés. Leur caractère radicalaire est peu marqué, et les réactions observées sont principalement imputables à l'ion superoxyde O_2^- qui est à la fois réactif nucléophile et réducteur.

Si les utilisations en Chimie organique de l'eau oxygénée et de ses sels alcalins sont nombreuses et variées [1], il n'en est pas de même des dérivés stables du radical perhydroxyle, HO_2, tels que les superoxydes alcalins, MO_2, lesquels n'ont été que peu étudiés sous cet angle [2]. Les raisons en sont, sans doute, certaines difficultés de préparation et l'extrême facilité avec laquelle ces produits s'hydrolysent pour donner de l'oxygène et de l'eau oxygénée [3].

Mais les superoxydes alcalins sont maintenant d'un accès facile [4] et méritent qu'on s'intéresse à leurs emplois. On peut en effet s'attendre à ce que, dans des conditions de milieu favorable, ils manifestent une activité propre, différente de celle de l'eau oxygénée, grâce à leur structure électronique particulière qui comporte un électron non couplé $\left(\overset{\oplus}{M}\,|\overset{\ominus}{\underline{O}}:\underline{O}\cdot\right.$ ou $\left.\overset{\oplus}{M}\,|\overset{\ominus}{\underline{O}}\cdots\underline{O}|\right)$ [3].

Pour le vérifier, nous avons étudié le comportement, vis-à-vis de certains composés organiques typiques, des superoxydes de sodium et de potassium utilisés sous forme de fine suspension dans des solvants organiques anhydres (benzène, tétrahydrofuranne) ou bien, ce qui facilite les réactions, en solution colloïdale dans ces mêmes solvants [5].

L'emploi de solvants protiques est naturellement à éviter. L'acidité des alcools, par exemple, même l'alcool *t*-butylique cependant très peu réactif, est suffisante pour provoquer la décomposition des superoxydes alcalins :

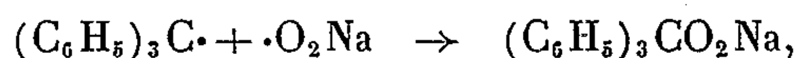


$$ROH + MO_2 \rightarrow ROM + [HO_2] \rightarrow 1/2\,O_2 + 1/2\,H_2O_2.$$

Dans le cas d'un alcool secondaire cette réaction est compliquée par l'autoxydation rapide de l'alcoolate en cétone correspondante [6].

En milieu anhydre inerte, les superoxydes alcalins ne paraissent pas doués d'une activité radicalaire notable. Ils n'initient pas la polymérisation de monomères vinyliques comme le styrène ou l'acrylate d'éthyle et possèdent au contraire une légère activité inhibitrice. Cependant, bien qu'incapables de provoquer eux-mêmes le découplement d'une liaison oléfinique, ils sont susceptibles de se fixer sur des radicaux libres hydrocarbonés, préparés spécialement, comme le ferait, par exemple, l'oxygène moléculaire.

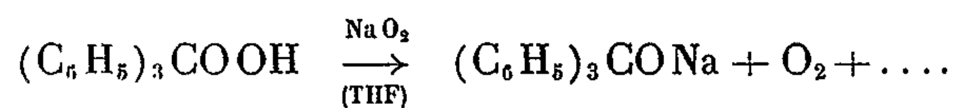
En effet, si l'on met le superoxyde NaO_2 en présence d'un composé radicalaire stable en atmosphère inerte, comme le triphénylméthyle, il se produit une réaction. Toutefois, celle-ci est lente et elle donne, non pas l'hydroperoxyde attendu d'une simple réaction de couplage :



$$(C_6H_5)_3C\cdot + \cdot O_2Na \rightarrow (C_6H_5)_3CO_2Na,$$

mais des produits de réactions secondaires, le triphénylcarbinol $(C_6H_5)_3COH$ et le peroxyde correspondant $[(C_6H_5)_3CO]_2$, accompagnés d'une quantité importante de *p*-benzhydryltétraphénylméthane $(C_6H_5)_3C(C_6H_4)_pCH(C_6H_5)_2$. Cet hydrocarbure est formé, on le sait, à partir du triphénylméthyle, sous l'action « catalytique » de réactifs aussi différents que le sodium et l'acide chlorhydrique [7]; son obtention dans la présente réaction ne fournit pas, par suite, d'indication nette sur la réactivité de NaO_2. Quant au carbinol, il résulte vraisemblablement d'une réduction de l'hydroperoxyde de triphénylméthyle, formé intermédiairement, par le superoxyde alcalin comme on va le voir plus loin, et le peroxyde, d'une autoxydation du triphénylméthyle par l'oxygène formé *in situ* lors de cette réduction.

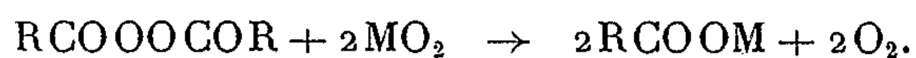
Le superoxyde de sodium réagit, en effet, lentement sur l'hydroperoxyde de triphénylméthyle pour donner du triphénylcarbinol et de l'oxygène :



$$(C_6H_5)_3COOH \xrightarrow[(THF)]{NaO_2} (C_6H_5)_3CONa + O_2 + \ldots.$$

Soulignons que le rôle de NaO_2 dans cette dernière réaction ne consiste pas à salifier simplement une partie de l'hydroperoxyde qui se décomposerait ensuite, selon un processus déjà décrit [8], par attaque de l'anion hydroperoxydique sur l'hydroperoxyde libre. On observe encore les mêmes phénomènes après addition au milieu, pour salifier l'hydroperoxyde, de *t*-butylate de sodium en léger *excès*, qui, dans ces conditions, ne provoque pas lui-même de décomposition. De plus, dans la réaction de NaO_2 avec le trityle, il ne doit pas normalement se former d'hydroperoxyde libre.

On constate encore que les superoxydes alcalins, s'ils ne réagissent pratiquement pas avec les peroxydes vrais, comme le peroxyde de triphénylméthyle, sont, par contre, capables de scinder facilement les peroxydes d'acyle, comme les peroxydes d'acétyle et de benzoyle, pour donner directement les acides correspondants, selon la stœchiométrie globale



$$RCOOOCOR + 2MO_2 \rightarrow 2RCOOM + 2O_2.$$

Ces réactions de coupure de composés peroxydiques par un peroxyde minéral peuvent paraître surprenantes à première vue; elles s'expliquent cependant si on les attribue à l'action de l'anion radical O_2^-. Celui-ci est susceptible, en effet, de posséder des propriétés réductrices résultant d'une tendance à fournir de l'oxygène moléculaire stable, en perdant un électron.

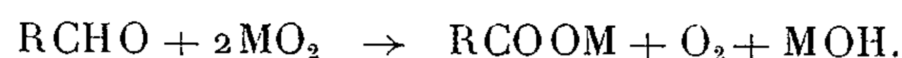
S'il en est bien ainsi, les superoxydes alcalins pourront se comporter comme des agents oxydants (donneurs d'oxygène), puis comme des agents

réducteurs (donneurs d'électrons) vis-à-vis des composés organiques capables d'induire ou de provoquer la séparation des ions O_2^- et M^+ du superoxyde MO_2.

On observe effectivement de tels phénomènes, mais les différences de réactivité sont naturellement très importantes selon la facilité d'ionisation du réactif organique mis en jeu.

Ainsi, les méthanesulfonates et les halogénures d'alkyle sont très peu réactifs et il faut avoir recours à un sulfate, le sulfate d'éthyle par exemple, pour observer une réaction nette qui conduit au peroxyde symétrique $C_2H_5OOC_2H_5$.

Par contre, les composés carbonylés, sensibles aux attaques nucléophiles, réagissent aisément. Les aldéhydes aliphatiques ou aromatiques (cinnamaldéhyde, benzaldéhyde, furfural, etc.), notamment, sont transformés rapidement à froid, en présence de quantités stœchiométriques des superoxydes alcalins, en sels alcalins d'acides carboxyliques :


$$RCHO + 2MO_2 \rightarrow RCOOM + O_2 + MOH.$$

Avec les α-dicétones, comme le benzile et la phénanthrènequinone, on observe également des réactions de fixation d'oxygène et de réduction qui fournissent ici encore les acides carboxyliques :

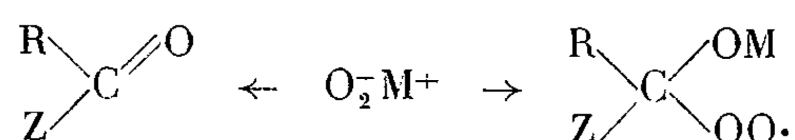

$$RCOCOR + 2MO_2 \rightarrow 2RCOOM + O_2.$$

Il en est de même avec les chlorures d'acyle ou d'aroyle, ainsi qu'avec les anhydrides d'acides carboxyliques simples (acétique, benzoïque, *p*-nitrobenzoïque, etc.) à partir desquels on obtient facilement, non pas les sels alcalins des peracides ou seulement des traces, mais les peroxydes symétriques correspondants :


$$2RCOOCOR + 2MO_2 \rightarrow RCOOOCOR + O_2 + 2RCOOM$$

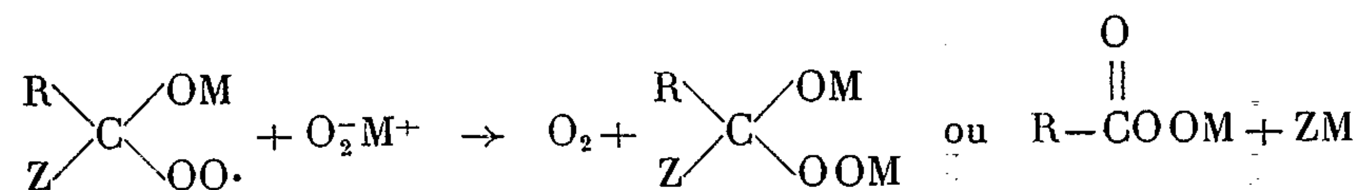
Il est possible de rendre compte des observations faites à propos de ces réactions par quelques processus réactionnels simples, voisins de ceux qui sont invoqués pour interpréter les réactions du même type effectuées avec l'eau oxygénée ([9]) :

— attaque nucléophile du carbonyle par l'anion superoxyde, avec formation d'un peroxyde radicalaire :



— réduction de ce peroxyde radicalaire par l'anion superoxyde, avec formation d'oxygène moléculaire et des sels alcalins d'un hydroxyhydro-

peroxyde, dans le cas des aldéhydes et des dicétones, ou d'un peracide, dans le cas des chlorures et des anhydrides :



— enfin, décomposition rapide des hydroxyhydroperoxydes instables en acides carboxyliques, ou bien action immédiate du peracide sur le réactif initial (chlorure ou anhydride) pour donner le peroxyde d'acyle, selon des réactions connues.

En définitive, les superoxydes alcalins se comportent, en milieu anhydre, essentiellement comme des réactifs nucléophiles, exactement comme le font l'eau oxygénée et le peroxyde de sodium en milieu aqueux alcalin; l'anion O_2^- se différencie cependant de HO_2^- en ce qu'il cède facilement un électron à un accepteur convenable. Cette dernière propriété, et le recours à un milieu anhydre, peuvent conduire à préférer l'emploi des superoxydes de sodium ou de potassium à celui de H_2O_2 ou de Na_2O_2, dans certains cas particuliers.

(*) Séance du 8 février 1965.

(¹) J. G. Wallace, *Hydrogen Peroxide in Organic Chemistry*, E. I. du Pont de Nemours, 1962.

(²) M. Schmidt et H. Bipp, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 303, 1960, p. 190.

(³) P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, II (fasc. 2, Potassium), Masson, Paris, 1963 (A. P. Rollet, p. 60); *Progress in Organic Chemistry*, 4, Interscience Pub., 1962 (N. G. Vanneberg, p. 125); A. W. Petrocelli, *J. Chem. Educ.*, 40, 1963, p. 146.

(⁴) On peut se procurer du superoxyde de potassium fabriqué industriellement aux U.S.A. par la firme M. S. A., ou bien préparer les superoxydes au laboratoire par autoxydation catalysée à froid des métaux alcalins en milieu tétrahydrofurannique (⁵).

(⁵) A. Le Berre et P. Goasgen, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1838.

(⁶) A. Le Berre, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 1198.

(⁷) M. Gomberg, *Ber.*, 35, 1902, p. 3914; A. E. Chichibabin, *Ibid.*, 37, 1904, p. 4709 et 41, 1908, p. 2421.

(⁸) M. S. Kharasch, A. Fono, N. Nudenberg et B. Bischof, *J. Org. Chem.*, 1952, p. 205.

(⁹) J. O. Edwards, *Peroxide Reaction Mecanisms*, Interscience Pub., 1962 (C. A. Bunton, p. 11).

(*Laboratoire de Chimie industrielle du Conservatoire national des Arts et Métiers.*)

ERRATUMS.

—

(*Comptes rendus* du 30 novembre 1964.)

Note présentée le 21 septembre 1964, de M. *Pierre-A. Laurent* et Mlle *Sylvia Calado Frazão*, Études sur quelques dérivés d'ammonium quaternaires des 5-méthyl et 5-hydroxy-méthyle (3.7-dioxa, 1-aza [3.3.0]-octanne) :

Page 4050, à la fin de la Note, *au lieu de* Université de Tananarive, Madagascar, *lire* Instituto National Investigation Industrial de Lisbonne et Université de Madagascar, Tananarive.



MINÉRALOGIE. — *Observations à l'appui d'une origine volcanique pour les minéralisations fluorées de l'Estérel.* Note (*) de MM. **Adolphe Nicolas** et **Pierre Solety**, transmise par M. Marcel Roubault.

La présence de fluorine dans des blocs de pyroméride noyés dans la matrice de tufs volcaniques à blocs de rhyolite et pyroméride permet de supposer une liaison génétique entre les pyromérides et la fluorine de l'Estérel.

Lors de l'étude par l'un de nous [1] des minéralisations fluorées filoniennes des massifs anciens provençaux (Maures, Tanneron, Estérel), un ensemble de faits d'ordre stratigraphique et tectonique nous a amenés à reprendre et à préciser l'hypothèse déjà émise d'une origine volcanique pour ces minéralisations [2] : nous pressentions en effet leur liaison génétique avec le volcanisme acide et plus particulièrement avec ses dernières manifestations à émissions de pyromérides.

Nous avons donc étudié dans la région de Maurevieille (Estérel), les coulées de rhyolites de pyroméride et les tufs qui leur sont associés. Cette région de Maurevieille nous a paru intéressante dès l'abord car elle représente le centre émissif des pyromérides [3]. Les tufs volcaniques acides et tufs de débris [3] associés aux coulées ont retenu toute notre attention car ils renferment localement des blocs de roches diverses, dont, entre autres, des blocs de pyroméride franche. Si la liaison supposée existait, on pouvait s'attendre à trouver de la fluorine essentiellement à l'intérieur des blocs de pyroméride. En effet ces blocs représentent approximativement — à partir du moment où ils ont été arrachés à leur milieu originel — des systèmes thermodynamiques clos dans lesquels le fluor éventuel n'a pu que difficilement se libérer et être entraîné, par opposition au système thermodynamique ouvert que représente une lave en voie d'épanchement lors de la phase de dégazage précédant sa solidification.

1. *La fluorine dans les pyromérides.* — Le volcanisme acide de l'Estérel a débuté au Stéphanien et s'est poursuivi au Permien par différentes émissions rhyolitiques dont la plus importante est celle de la rhyolite amarante (porphyre rouge de l'Estérel). Les pyromérides terminent pratiquement la série des phénomènes magmatiques régionaux. Elles sont le plus souvent formées d'une lave franche à laquelle s'associent d'épaisses formations de tufs.

Sur le terrain nous avons d'abord reconnu la fluorine dans la pyroméride des coulées de Maurevieille et de la Rague. A l'œil, ce minéral apparaît localement au sein de petites cassures irrégulières de la pyroméride ou remplit des diaclases de la roche; son origine est alors incertaine.

A l'observation microscopique, on peut occasionnellement noter de la fluorine dans certains interstices entre les sphérolites de la pyroméride.

De temps à autre, dans ces sphérolites, des lacunes de structure sont remplies par de la fluorine parfaitement limpide en plages xénomorphes associées au quartz. Celle-ci apparaît ainsi liée aux derniers stades de la cristallisation de la lave et donc en rapport génétique avec la pyroméride.

Notons par ailleurs que les coulées de pyroméride débutent localement par de minces niveaux de rétinites. Ces roches particulières, dues semble-t-il à une trempe initiale de la lave au contact du socle sous-jacent, retiennent des quantités notables d'éléments minéralisateurs, en particulier du fluor (0,05 à 0,15 %) ([3]).

2. *La fluorine dans les blocs de pyroméride des tufs.* — A la suite de ces observations, la fluorine a été recherchée dans les tufs de débris acides associés aux pyromérides et qui entourent la dépression de Maurevieille. Ces tufs, à texture brichoïde, sont formés de fragments de lave à différents stades de cristallisation. Ils renferment également des débris de roches cristallophylliennes. Habituellement, la taille de ces différents éléments est de l'ordre du centimètre (lapillis).

En deux points cependant (défilé de Maurevieille et flanc Est du sommet Pelet), les tufs se distinguent par la présence dans leur masse, de blocs beaucoup plus gros, de dimensions décimétriques (jusqu'à 50 cm). On y reconnaît :

— des blocs anguleux de gneiss et migmatites dispersés et assez rares;

— des blocs arrondis à faciès de rhyolite franche, analogue à la rhyolite amarante;

— des blocs arrondis à faciès de pyroméride franche, à fluidalité souvent marquée;

— des blocs arrondis de roches à faciès intermédiaire entre les rhyolites et les pyromérides.

L'ensemble est disposé sans aucun classement au sein des tufs. Un examen détaillé a montré que :

— les blocs du type pyroméride renfermaient généralement de petites cavités remplies de fluorine ou de fluorine et quartz;

— les blocs du type rhyolite ainsi que les éléments de roche cristallophyllienne n'en contenaient pas;

— les blocs du type intermédiaire en présentaient parfois.

Les cavités des blocs de pyroméride ont une section elliptique parfois très allongée et sont disposées selon la fluidalité d'ensemble; leur dimension est de l'ordre du millimètre, les plus grandes ne dépassant pas 1 cm sur 3 ou 4 cm. Elles sont entourées d'une mince auréole (1 à 5 mm) de teinte plus claire, enrichie en silice. La fluorine, violette et finement cristallisée remplit complètement ces vacuoles; parfois un peu de quartz améthyste l'accompagne.

Afin de préciser quantitativement le problème, nous avons fait doser le fluor dans différents échantillons ([4]); les résultats sont consignés dans le tableau ci-après.

Nature de l'échantillon.	Teneur en fluor (%).	Proportions rapportées à la rhyolite massive.
Échantillon de référence : rhyolite massive (sommet du Marsaou)	0,05	1
Échantillon de référence : pyroméride massive (culot volcanique de Maurevieille)	0,12	× 2,4
Blocs de rhyolite dans les tufs	0,27	× 5,4
Matrice des tufs	0,37	× 7,4
Blocs de pyroméride dans les tufs	0,87	× 17,4

Ces nombres montrent :

— que chaque échantillon contient des teneurs en fluor non négligeables et que déjà la pyroméride massive contient — aux points analysés — sensiblement plus de fluor que la rhyolite massive;

— qu'à l'intérieur des tufs, les blocs de type pyroméride ont une teneur en fluor notablement supérieure à celle de la matrice et des blocs de type rhyolite. Encore faut-il remarquer que la matrice du tuf contient un pourcentage non négligeable de matériel fin à composition de pyroméride et qu'elle a pu être enrichie en fluorine par une contamination difficilement évitable lors de l'extraction des blocs de pyroméride.

Si la teneur en fluorine de la matrice des tufs peut aussi, en partie, être due à des circulations tardives empruntant des joints et des diaclases, cette origine est fortement improbable pour les blocs de pyroméride en raison de la disposition de ce minéral dans des vacuoles comme nous l'avons montré plus haut.

Conclusions. — L'hypothèse d'une liaison génétique entre le fluor et les émissions de pyromérides trouve donc une confirmation. La teneur notable en fluorine des blocs de pyroméride ne semble pas due à des vicissitudes tardives de l'histoire de cette roche, mais semble directement liée à la nature et à l'évolution du magma dont elle est issue. L'affinité du fluor avec le magmatisme acide est, par ailleurs, un fait reconnu [([2]), ([5]), ([6])].

En rappelant que les rhyolites se sont épanchées avant les pyromérides et dans la mesure où les blocs de rhyolite et de pyroméride des tufs sont une image fidèle du magma dont ils sont issus, nous pouvons préciser les variations de teneur en fluor au cours des derniers stades de l'évolution du magma commun à ces deux types de roches. Cette teneur pourrait passer d'environ 0,30 % pour les rhyolites à environ 1 % pour les pyromérides.

Note ajoutée aux épreuves. — Une communication très récente de M. Marc Boucarut (*) sur l'âge des arkoses, conglomérats et tufs volcaniques basiques intérieurs à la caldera de Maurevieille nous conduit à bien préciser que notre étude a porté sur les tufs volcaniques acides et tufs de débris (définitions de P. Bordet) périphériques par rapport à cette caldera. Les conclusions de cet auteur quant à un transport sédimentaire ne concernent pas les formations que nous avons étudiées.

(*) Séance du 15 février 1965.

(1) P. SOLETY, *Les gisements de fluorine de la Provence cristalline* (*Maures, Tanneron, Estérel*) (*Thèse de Docteur-Ingénieur*, Nancy, 1964).
(2) P. ROUTHIER, *Les gisements métallifères*, Paris, 1963, p. 658.
(3) P. BORDET, *Étude géologique et pétrographique de l'Estérel*, Paris, 1951.
(4) Analyses B. R. G. M., Paris, 1963.
(5) R. R. COATS, W. D. GOSS et L. F. RADER, *Distribution of fluorine in unaltered silicic volcanic rocks of Western Conterminous U. S.*, Ec. Geol., vol. 58, 1963.
(6) RANKHAMA et SAHAMA, *Geochemistry*, Chicago, 1956.

(*) Séance du 9 décembre 1964.

(*Laboratoire de Géologie de l'École Nationale Supérieure de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines, parc de Saurupt, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

GÉOLOGIE. — *Chronologie absolue des amas coquilliers mésolithiques de Muge (Portugal).* Note (*) de Mme **Germaine Delibrias** et M. **Jean Roche**, présentée par M. Jean Piveteau.

Les amas coquilliers mésolithiques de Muge sont situés sur la basse terrasse (15-20 m) de la rivière du Muge à 10 km de son confluent avec le Tage et à environ 80 km au Nord-Est de Lisbonne. Actuellement, ils sont au nombre de trois : Moita do Sebastião et Cabeço da Amoreira sur la rive gauche et Cabeço da Arruda sur la rive droite.

Découverts en 1863 par C. Ribeiro, ils furent fouillés de 1880 à 1885. Selon C. Ribeiro, ces gisements dateraient d'une phase très ancienne du Néolithique où la poterie, la pierre polie et la domestication des animaux étaient encore inconnues [1]. Cette période sera appelée plus tard Mésolithique [2].

Cette chronologie fut confirmée en 1917 par l'Abbé Breuil. Examinant les industries de Muge il les compara à celles des gisements tardenoisiens de France tout en pensant qu'elles étaient le produit de l'évolution du Paléolithique final du Sud de la Péninsule ibérique [3]. La justesse de cette affirmation sera confirmée par l'étude de l'industrie de Moita do Sebastião [4].

De son côté, Obermaier avait employé le terme d' « Épipaléolithique » et ensuite de « Capso-Tardenoisien » pour qualifier ces industries. Il pensait que les cultures des amas coquilliers de Muge étaient d'origine nord-africaine, très exactement capsienne [5]. Cette dernière hypothèse est maintenant tout à fait abandonnée [6].

Une chronologie relative des trois gisements fut proposée en 1934 par le Professeur Mendes Corrêa [7]. Selon son hypothèse Cabeço da Amoreira serait le site le plus anciennement occupé : il aurait été habité durant l'optimum climatique post-glaciaire et son industrie serait de type sauveterrien (abondance relative des triangles). Moita do Sebastião et Cabeço da Arruda auraient connu une occupation plus récente mais antérieure à la période à *Littorina-Tapes* avec des industries de faciès tardenoisien (abondance relative de trapèzes).

En 1957 la détermination de l'âge absolu du niveau de base de Moita do Sebastião fut établie grâce à la méthode du carbone 14 : 7 350 ± 350 ans B. P. [8].

En 1964 une série de datations a été faite par l'un d'entre nous (G. D.) au Centre d'Études nucléaires de Saclay. Les résultats suivants ont été obtenus :

— Cabeço da Amoreira. Niveaux 3-4 : 6 050 ± 300 ans B. P.
— Cabeço da Amoreira. Niveau 39 : 7 030 ± 350 ans B. P.
— Cabeço da Arruda. Niveaux 3-6 : 5 150 ± 300 ans B. P.
— Cabeço da Arruda. Niveaux 41-45 : 6 430 ± 300 ans B. P. [9].

Ces mesures modifient la chronologie admise jusqu'ici. Moita do Sebastião est le site le plus ancien, Cabeço da Arruda le plus récent et Cabeço da Amoreira s'intercale entre les deux. Ces deux derniers gisements (et peut-être le premier) ont connu des occupations simultanées.

L'exactitude de ces résultats est confirmée par une série d'observations d'ordre paléontologique et archéologique faite par l'un d'entre nous (J. R.) au cours de fouilles exécutées depuis 1951 à Moita do Sebastião et à Cabeço da Amoreira.

Au point de vue paléontologique, la présence d'*un* exemplaire de *Natica hebræa* avait incité le Professeur Mendes Corrêa à accepter avec de prudentes réserves l'hypothèse d'une faune chaude méditerranéenne à Cabeço da Amoreira ([10]). Les fouilles récentes n'ont permis de récolter aucun nouvel exemplaire de *Natica hebræa* mais ont livré, par contre, des espèces malacologiques analogues à celles qui vivent actuellement sur la côte portugaise. Tout au plus, la présence de quelques pinces de *Gelasimus tangeri* indiquerait une température des eaux analogue à celle observée sur la côte sud du pays. Des observations analogues avaient déjà été faites à Moita do Sebastião ([11]).

Sur le plan archéologique, on peut affirmer que les triangles récoltés à Cabeço da Amoreira ne sont pas assimilables à ceux des industries sauveterriennes mais ils sont le produit de l'évolution des trapèzes vers des formes élancées avec réduction progressive du petit côté de la pièce. Les fouilles récentes exécutées à Cabeço da Amoreira démontrent que la proportion de ces triangles augmente au détriment de celle des trapèzes à mesure que les couches deviennent plus récentes.

Les gisements de Muge ont été fréquentés à une époque où la température était assez chaude, contemporaine de la période atlantique. Leurs industries sont celles de cultures mésolithiques déjà évoluées, où les traditions paléolithiques sont toujours vivaces, qui précèdent de peu la révolution néolithique.

(*) Séance du 8 février 1965.

(1) C. Ribeiro, *Les kjækkenmœddings de la vallée du Tage* (*C. R. IX*e *Session du Congrès international d'Anthropologie et d'Archéologie préhistoriques*, Lisbonne, 1880, p. 279-290).

(2) J. de Morgan, *Les premières civilisations*, Paris, 1909, p. 36.

(3) H. Breuil, *Terra Portuguesa*, 3, nos 27-28, 1918, p. 34-39.

(4) J. Roche, *Le gisement mésolithique de Moita do Sebastião* (*Muge, Portugal*). *Archéologie*, Lisbonne, 1960.

(5) H. Obermaier, *Germania*, j. 18, h. 3, 1934, p. 165-173.

(6) J. Roche, *loc. cit.*, p. 137-140.

(7) A. A. Mendes Corrêa, *Anais da Faculdade de Ciencias do Porto*, 18, 1934, p. 154-159.

(8) J. Roche, *Boletim da Academia das Ciencias de Lisboa*, 29, nov. ser., 1957, p. 292-296.

(9) La numérotation des niveaux de Cabeço da Arruda est provisoire, l'étude stratigraphique du gisement ne faisant que débuter.

(10) A. A. Mendes Corrêa, *loc. cit.*, p. 157.

(11) J. Roche, *loc. cit.*, p. 133.

(16, *avenue du Bel Air, Paris*, 12e.)

GÉOLOGIE. — *Direction de quelques structures de glissements sous-marins dans le Crétacé inférieur des Baronnies.* Note (*) de MM. **Marc Gay** et **Jacques-Charles Régy**, transmise par M. Léon Moret.

La mesure de l'axe des plis de quelques structures de glissements sous-marins des régions de Serres et de Verclause indique une direction Nord-Est - Sud-Ouest assez constante, coïncidant sensiblement avec la direction des bancs de stratification réguliers.

En reprenant l'étude de deux des localités indiquées par J. Goguel [1], à qui nous devons l'essentiel de nos connaissances sur les irrégularités de stratification de la fosse vocontienne, notre intention était de faire apparaître une orientation statistique éventuelle des structures de glissements sous-marins. Le premier exemple choisi est celui des structures situées à l'Ouest de Serres (Basses-Alpes), en bordure de la R. N. 94, entre Montclus et le lieu-dit Les Brunets. Dix niveaux, dont l'alignement est à peu près perpendiculaire à la direction des couches, ont pu y être distingués, dans l'Hauterivien, le Barrémien et le Bédoulien. Le deuxième exemple groupe les structures visibles aux environs du petit village de Verclause (Drôme), dans les vallées de l'Eygues et de ses affluents. Douze horizons y ont été reconnus dans les mêmes étages, mais on ne les observe plus cette fois dans une même coupe, perpendiculaire à la direction des couches, d'où une incertitude quant aux relations chronologiques exactes de certains d'entre eux.

Si les manifestations de glissements sous-marins ont en commun d'affecter des horizons bien définis, limités par un toit et un mur réguliers, parallèles, elles sont très variées dans leurs formes et leurs dimensions. Nous avons choisi, parmi elles, celles qui offraient les meilleures possibilités de mesure : plis décimétriques à métriques plus ou moins accusés, dont l'axe a été repéré par son azimut et son plongement. D'autres structures présentent probablement des directions caractéristiques. C'est ainsi que dans l'un des affleurements étudiés à Verclause l'irrégularité consiste, en particulier, en l'existence de panneaux obliques à la stratification normale; l'intersection des bancs normaux avec les bancs dérangés montre une orientation identique à celle des axes de plis mesurés à proximité immédiate. Il se peut également que la plus grande dimension des lentilles marno-calcaires qu'on observe ailleurs, emballées dans un ciment marneux à structure confuse soit aussi parallèle aux axes de plis.

La situation initiale a été modifiée par les plissements tectoniques responsables d'une inclinaison du plan de sédimentation, supposé à l'origine sub-horizontal, et d'un déplacement latéral dû au raccourcissement. Deux problèmes se posent lorsqu'on cherche à annuler ces effets.

Le premier, auquel la projection stéréographique apporte une solution élégante, est de ramener les plans de stratification dans une position horizontale pour retrouver l'azimut initial des éléments considérés. Cet azimut diffère d'autant moins de l'azimut relevé en fait, que le plongement axial des plis tectoniques et le pendage des couches sont plus faibles.

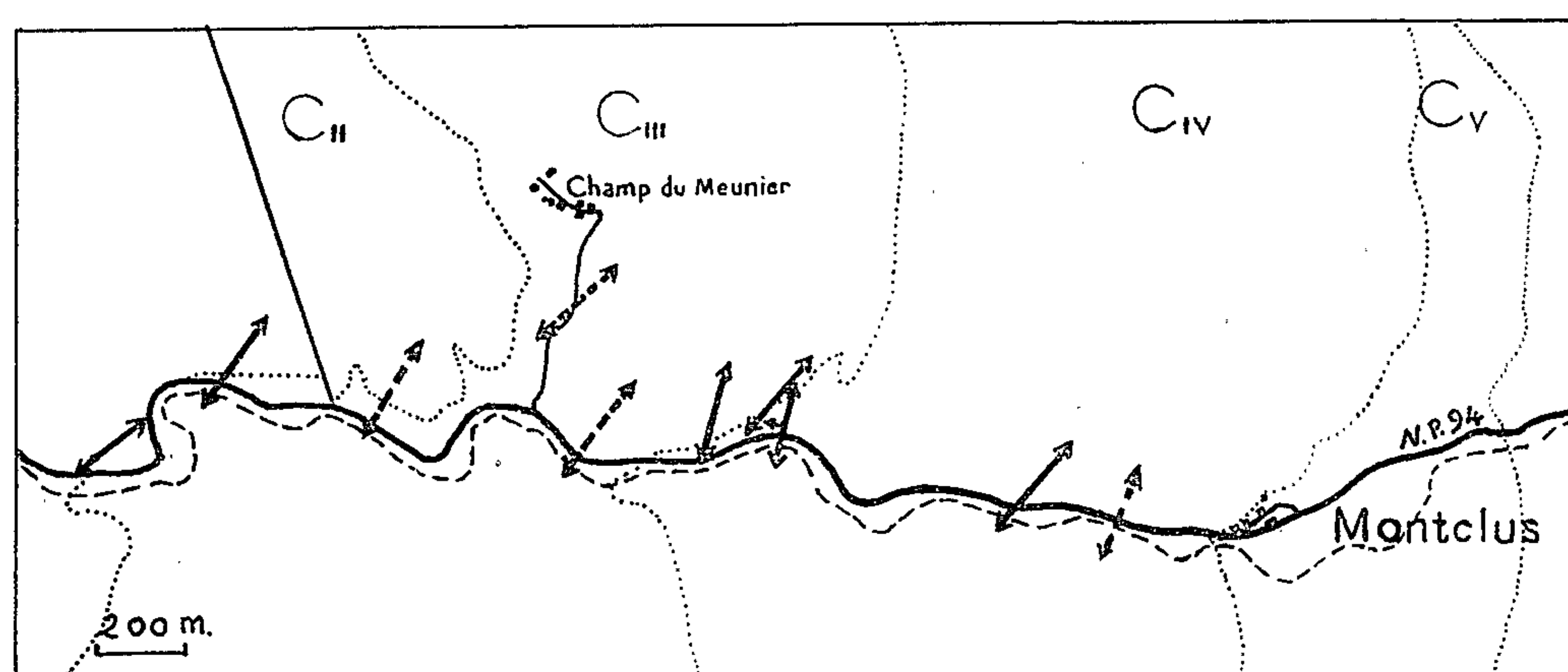


Fig. 1. — Carte des directions de quelques structures de glissements de la région de Montclus.

Pour des valeurs suffisamment basses de ces deux paramètres, on peut même [*voir* à ce propos J. Ramsay ([2])], s'abstenir de toute restitution. C'est le cas dans la région qui nous intéresse : les pendages mesurés n'excèdent jamais 25°; quant au plongement acial des grandes structures,

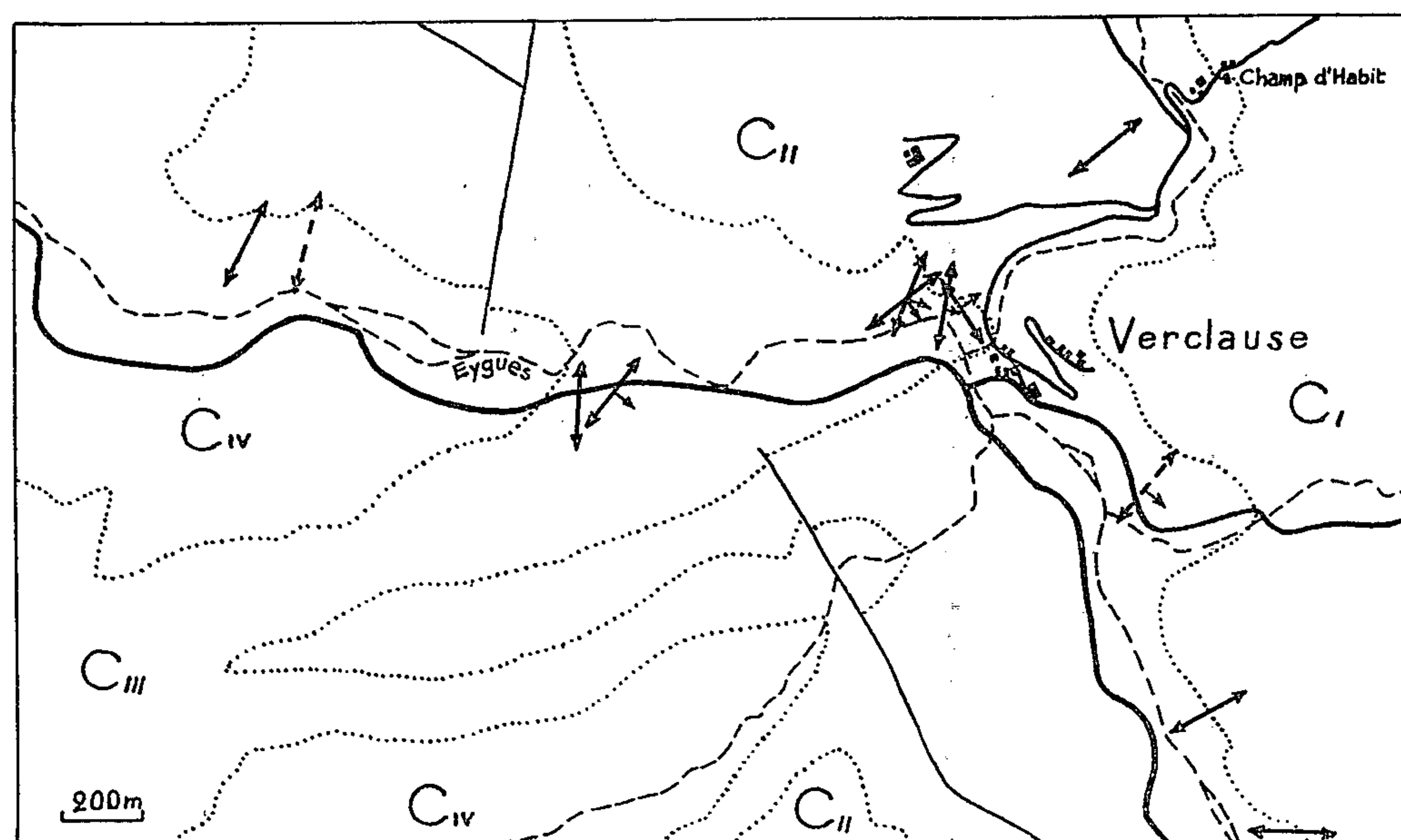


Fig. 2. — Carte des directions de quelques structures de glissements de la région de Verclause.

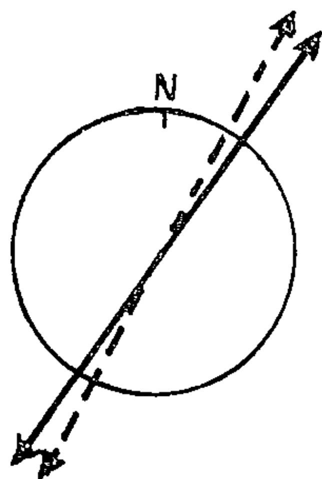
bien que n'ayant aucune mesure précise sur laquelle nous appuyer, nous avons toutes raisons de le supposer lui aussi inférieur à 25°.

Le second problème, qui est de déterminer la localisation « anté-tectonique » des phénomènes observés, se poserait dans une étude régionale, mais sort du propos d'une telle note qui n'a que la valeur d'un essai.

Chacun des deux secteurs choisis fait l'objet :

1° d'une carte représentant la direction moyenne des plis de chaque glissement étudié. Cette direction est certaine dans la plupart des cas; elle est alors figurée par un trait continu. Dans quelques cas, cependant, elle est douteuse, par suite du nombre insuffisant des mesures, ou de leur trop grand étalement (trait discontinu). La dispersion, malgré tout, n'est jamais suffisante pour interdire l'emploi d'une simple moyenne arithmétique (3).

MONTCLUS



VERCLAUSE

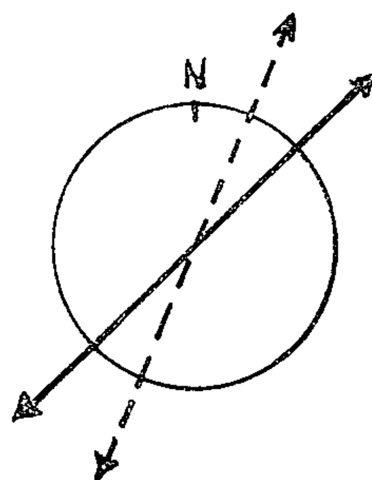


Fig. 3. — Diagrammes montrant la direction régionale moyenne des structures de glissements, et celle des bancs de stratification réguliers.

Il importe de remarquer que, même si l'on remplace les plans de stratification dans une position voisine de l'horizontale, le plongement axial des plis peut garder une valeur notable; il n'a pas été tenu compte de ce facteur dont les variations n'ont pas de signification évidente.

Le sens du déplacement, éventuellement indiqué par une flèche, n'apparaît qu'exceptionnellement, et jamais avec une certitude tout à fait absolue;

2° d'un diagramme montrant la « direction » régionale moyenne des axes de plis (trait continu) et la direction régionale moyenne des plans de stratification réguliers (trait discontinu). Les moyennes retenues sont celles déterminées graphiquement par la méthode du « vecteur résultant » (4); elles sont extrêmement voisines de celles auxquelles on arrive par le calcul (3). Elles ont été établies, non point à partir de l'ensemble des valeurs relevées, mais en ne considérant que les moyennes de chaque glissement, ce qui permet de minimiser les effets de l'inégale répartition des mesures, que des conditions d'affleurement irrégulières ne permettent pas d'éviter. Elles sont préférables aux moyennes arithmétiques, surtout dans le cas de Verclause où la dispersion d'ensemble est relativement importante.

On ne peut s'empêcher de souligner la coïncidence entre la direction des bancs réguliers et la direction axiale des plis, particulièrement troublante à Montclus. Si l'on admet l'hypothèse d'un parallélisme entre les axes des plis synsédimentaires et l'horizontale du plan incliné responsable de leur formation, on est tenté de penser, comme J. Goguel (1), que les reliefs qui accidentaient le fond de la mer étaient déjà en puissance des lignes tectoniques. En l'absence d'une étude structurale détaillée de l'ensemble de la région, cette conclusion demeure toutefois fragile, compte tenu des hypothèses différentes qui pourraient être proposées pour expliquer cette coïncidence. La direction sous-marine Nord-Est - Sud-Ouest que suggèrent nos mesures n'est d'ailleurs pas en accord avec celles (Nord-Ouest-Sud-Est) qui résulteraient, d'après J. Goguel (1), de l'alignement des zones de glissements à différentes époques du Crétacé inférieur. Tout au plus peut-on remarquer que les glissements synsédimentaires de Verclause fournissent un exemple de cette évolution vers une direction Ouest-Est franche, déjà notée par le même auteur.

(*) Séance du 1er février 1965.

(1) J. Goguel, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 44, n° 215, 1944, p. 39-51.

(2) J. G. Ramsay, *J. Geol.*, 69, n° 1, 1961, p. 84-100.

(3) P. E. Potter et F. J. Pettijohn, *Paleocurrents and Basin analysis*, 1963, p. 264-265.

(4) O. B. Raup et A. T. Miesch, *J. Sedim. Petrol.*, 27, n° 3, 1957, p. 313-321.

(*Faculté des Sciences de Lyon,*
Département des Sciences de la Terre,
86, *rue Pasteur, Lyon,* 7e.)

MÉTALLOGÉNIE. — *Le gisement plombo-zincifère d'Arenas (Sardaigne). Son mode de gisement. Sa genèse.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Benz** et **Maurice Weppe** (¹), présentée par M. Jean Orcel.

A Arenas, sur une surface calcaire karstifiée, se superposent, associées à des minéralisations plombo-zincifères : des argiles ferrifères, une dalle de quartz, une couche barytique passant à des schistes. La formation de ce gisement peut être rattachée à des phénomènes d'altération continentale produits par une exondation liée à la phase sarde.

Description. — La mine d'Arenas est située à 15 km au Nord-Est d'Iglesias (Sardaigne) (²).

Les terrains appartiennent au Paléozoïque. Bien qu'encore controversée leur stratigraphie montre, de bas en haut (³), (⁴) :

1. Système Cambrien :

a. une série gréseuse;

b. une série calcaire et dolomitique à qui le grand nombre de minéralisations plombo-zincifères exploitées qu'elle contient a fait donner le nom de série métallifère;

c. une série schisteuse.

2. Système Silurien :

a. une série schisto-gréseuse attribuée à l'étage ordovicien;

b. une série schisteuse attribuée au Gothlandien.

L'Ordovicien est discordant sur le Cambrien. On a déduit de ce fait l'existence d'une phase tectonique appelée phase sarde.

L'orogenèse hercynienne a par la suite dérangé ces terrains et mis en place des granites intrusifs.

Le gisement d'Arenas est localisé au contact de la série calcaire et dolomitique cambrienne et de la série schisto-gréseuse ordovicienne. Les travaux miniers ont mis à jour, sur plus de 1 km de long et 200 à 300 m de large, un gisement de structure assez constante dont la coupe schématique représentée par la figure, s'établit de bas en haut de la façon suivante :

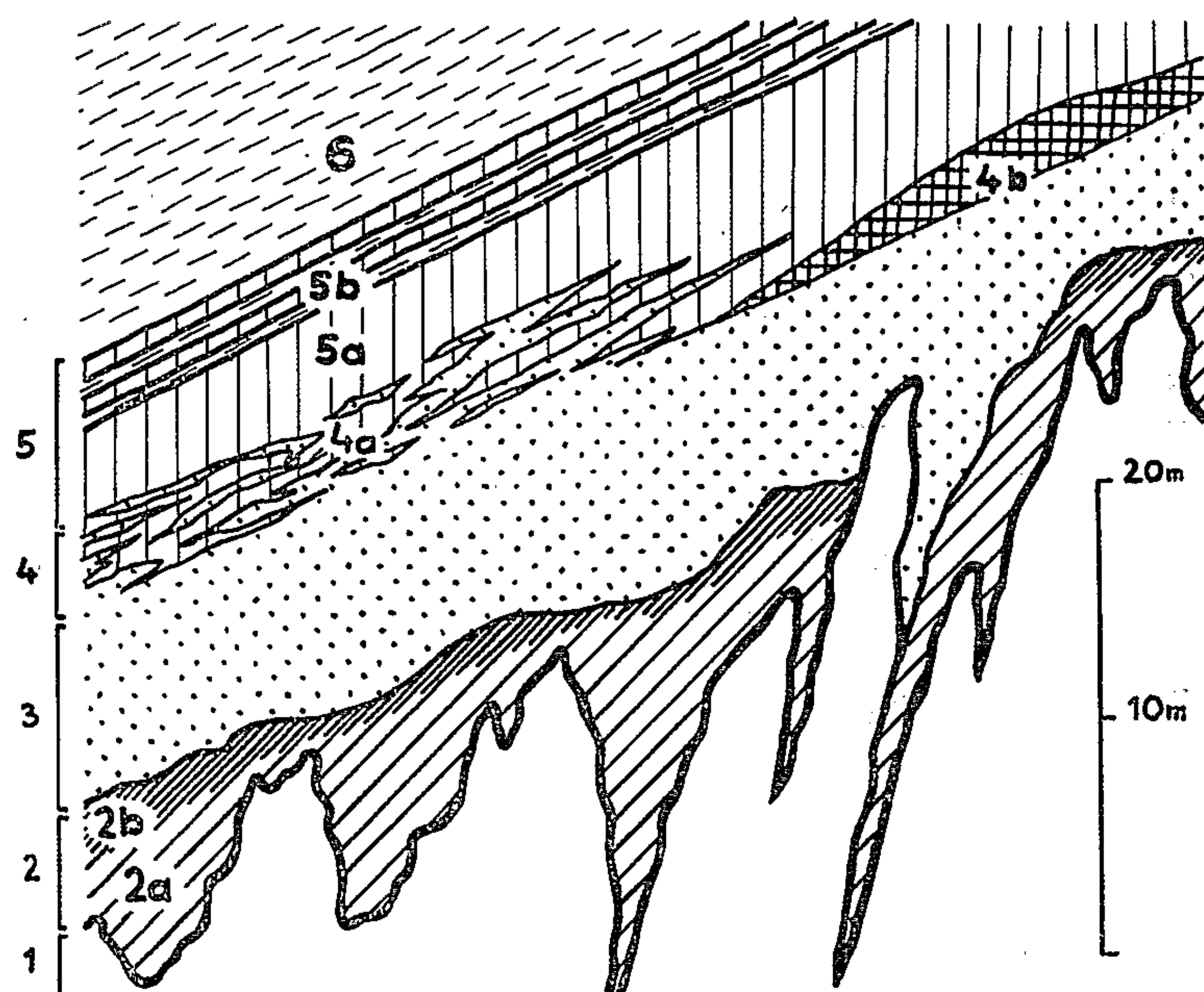
1. Le calcaire. Sa surface irrégulière forme des poches, des crevasses et des pics dont la hauteur varie de quelques mètres à une vingtaine de mètres.

2. Des argiles ferrugineuses incohérentes. Elles remplissent les poches et les crevasses. Bien que de ce fait leur puissance soit très variable, on peut admettre une moyenne de 4 m. Les argiles, constituées principalement d'illite accompagnée de chlorite, kaolinite et halloysite, prédominent à la base (2 *a*). Les hydroxydes de fer prédominent au sommet (2 *b*). Ce niveau, appelé « terres » contient une grande variété de minéraux oxydés de plomb, de zinc et accessoirement de cuivre. Il constitue en grande partie le gisement métallifère d'Arenas.

3. Une dalle continue de quartz compact. Sa puissance varie de 3 à 10 m. Le quartz, finement cristallisé, est généralement stérile mais contient parfois une minéralisation de galène et de blende.

4. Une zone intermédiaire dont la puissance n'excède pas 3 m. Elle comprend soit du quartz associé à la barytine (4 *a*), soit un mélange incohérent et altéré de quartz et d'hydroxydes de fer (4 *b*).

5. Des roches barytiques dont la puissance peut atteindre 8 m. Leur composition va de la barytine massive (5 *a*) à des poudingues à éléments de barytine et à ciment schisto-gréseux riche en hématite (5 *b*). Certains types de barytine litée ou de barytine noduleuse contiennent souvent de la pyrite et de la galène diffuse. Dans leur partie supérieure des lits de barytine alternent avec des lits de schistes.



6. Des schistes gréseux, présumés ordoviciens.

Interprétation. — L'érosion karstique du calcaire sous-jacent, le faciès continental des formations argilo-quartzeuses et le faciès marin des formations barytiques et schisteuses qui les surmontent, nous conduisent à rattacher le gisement d'Arenas à la période d'exondation liée à la phase sarde.

Au cours d'un premier temps, lié à l'exondation, il y aurait eu formation du karst, accumulation d'argiles résiduelles et concentration des éléments métalliques provenant de l'érosion des terrains cambriens (des galets calcaires minéralisés contenus dans le conglomérat ordovicien attestent l'existence de minéralisations pré-siluriennes).

Au cours d'un deuxième temps, des eaux continentales chargées en silice auraient formé la croûte siliceuse ([3]).

Au cours d'un troisième temps, lié à l'inondation, la barytine se serait déposée, probablement dans un milieu lagunaire qui aurait permis les dépôts locaux de sulfures; puis les progrès de la transgression, aux oscillations marquées par l'alternance de bancs pélitiques et barytiques, auraient amené les schistes.

Ainsi enfoui le gisement d'Arenas a, par la suite, subi divers remaniements. Aux temps hercyniens, la tectonique et la mise en place des granites ont profondément bouleversé les terrains encaissants. Les minéralisations ont été localement redistribuées et concentrées soit dans des skarns provenant du métamorphisme de contact, soit dans des fractures. Enfin les circulations d'eaux et l'altération superficielle ont en certains points formé des concentrations métallifères exploitables.

Conclusions. — Le gisement d'Arenas est polyphasé. Il montre un échelonnement dans le temps de concentrations successives : sédimentaire au Cambrien, d'altération et de concentration superficielle au Silurien, métamorphique et hydrothermale au Carbonifère, hydatogène à des époques indéterminées. Dans chaque gisement polyphasé de Sardaigne domine une ou plusieurs phases; à Arenas la phase largement dominante qui a causé la formation du gisement exploitable est celle de l'altération et de la concentration superficielles.

(*) Séance du 25 janvier 1965.

(1) Laboratoire des Sciences de la Terre de l'École des Mines de Nancy.

(2) J.-P. Benz, *Le gisement plombo-zincifère d'Arenas* (*Sardaigne*) (*Thèse*, Laboratoire des Sciences de la Terre de l'École des Mines de Nancy, 1964).

(3) G. Millot, *Bull. Serv. Carte géol. Als.-Lor.*, 12, fasc. 2, 1959.

(4) W. Muench et H. Siebdrat, *Geologische Untersuchungen im Raum von Iglesias* (*Südwestsarinien*) (*Zeit. Erzb. u. Metall. Frankfurt*), 1961.

(5) P. Zuffardi, *Res. Ass. Min. Sarda*, 66, boll. 4, Iglesias, 1962.

(*Laboratoire des Sciences de la Terre, École des Mines, Parc de Saurupt, Nancy.*)

STRATIGRAPHIE. — *Sur les variations du pouvoir réflecteur des cutinites du Carbonifère sarrois.* Note (*) de M. **Erich Schneider**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les observations faites par l'auteur permettent d'attribuer, dans certaines conditions, une valeur stratigraphique au pouvoir réflecteur des cutinites.

Les mesures du pouvoir réflecteur des différents macéraux contenus dans les charbons flambants et gras du bassin de la Sarre montrent que, dans une même veine de houille, les valeurs obtenues présentent une certaine dispersion. Celle relative aux cutinites étant la plus faible, il était intéressant de suivre les variations de la valeur moyenne du pouvoir réflecteur de ce macéral, afin de préciser, le cas échéant, son importance stratigraphique.

Des travaux antérieurs [1] ont déjà souligné la dépendance du degré de houillification et du pouvoir réflecteur. C'est ainsi qu'avec une houillification croissante la courbe du pouvoir réflecteur de l'exinite se rapproche progressivement de celle de la vitrinite pour finir par se confondre avec elle. En outre, Stach et Michels constatèrent qu'aux différents types d'exinites (microspores, macrospores, cutinites) correspondaient des courbes de houillification distinctes.

Les veines étudiées appartiennent au Westphalien et la région qui les renferme se situe dans la partie Nord-Est de l'anticlinal de Sarrebruck. Leur position stratigraphique est la suivante :

Westphalien D :

Veines 3, 4, 5 : couches de Heiligenwald,
Veine 2 : » Louisenthal,
» 1 : » Geisheck;

Westphalien C :

Veine 0 } couches de Sulzbach.
» 00 }

Les mesures ont été réalisées à l'aide du réflectomètre MPE de Leitz comprenant un microscope Ortholux ainsi qu'un saphir ($R_0 = 0{,}597\ \%$) utilisé comme étalon. Une vérification du dispositif effectuée toutes les 10 mn et suivie, si nécessaire, d'un réétalonnage permet d'éliminer les erreurs dues aux variations du courant électrique. Les échantillons ont été examinés en surface polie taillée perpendiculairement à la stratification. D'autre part, le travail en lumière polarisée a permis d'obtenir des valeurs qui correspondent au pouvoir réflecteur maximal.

Le tableau ci-dessous résume les caractères essentiels des différentes veines. Ainsi qu'il a été dit plus haut, les valeurs du pouvoir réflecteur représentent la moyenne des mesures faites suivant une ligne orientée du mur au toit de chaque échantillon.

Veines.	Valeur moyenne du pouvoir réflecteur maximal.	Profondeur du lieu de prélèvement (m).	Teneur en matières volatiles (%).
5	0,1323	256	37,2
4	0,1344	348	32,7
3	0,1427	354	–
2	0,1654	318	37,6
1	0,1956	575	33,2
0	0,3024	539	–
00	0,2658	30	–

Il ressort de l'examen de ce tableau que :

1° dans l'ensemble, le pouvoir réflecteur est fonction de l'âge des veines de houille;

2° il n'existe pas de relation directe entre le pouvoir réflecteur, la profondeur du lieu de prélèvement et la teneur en matières volatiles.

En raison des perturbations dues à la tectonique, il n'a pas été possible de récolter les échantillons dans une série continue, mais seulement dans des compartiments voisins qui correspondent aux différents champs d'exploitation. De part et d'autre d'accidents de faible amplitude, la valeur moyenne du pouvoir réflecteur d'une même veine peut différer légèrement. Cependant, ces écarts d'importance minime, permettent, malgré tout, de préciser la position stratigraphique des veines en question.

Actuellement, cette méthode de corrélation est valable pour des zones peu étendues. Les recherches en cours montreront si elle peut s'appliquer à la corrélation à grande distance.

Si le pouvoir réflecteur est fonction du degré de houillification, on arrive à la conclusion que, dans la région considérée, ce processus n'avait pas encore atteint son terme final lors du déclenchement de l'activité tectonique (phase saalienne de Stille). C'est ainsi que le pouvoir réflecteur d'une même veine peut varier sensiblement dans les deux compartiments d'une faille importante [rejet supérieur à 500 m, exemple : veines 0 et 00 (3)]. Cependant, grâce aux possibilités de comparaison avec les veines voisines, des conclusions d'ordre stratigraphique ne sont pas exclues (2).

(*) Séance du 8 février 1965.

(1) Stach et H. Chr. Michels, *Geologisches Jahrbuch*, 71, 1956, p. 113-143.

(2) Une étude détaillée de ces faits fera l'objet d'une Note ultérieure.

(3) Ces deux veines se trouvent normalement très près l'une de l'autre et leur pouvoir réflecteur devrait être très voisin, celui de la veine 00 dépassant néanmoins celui de la veine 0.

(*Institut de Géologie de l'Université de la Sarre, Sarrebruck*-15.

STRATIGRAPHIE. — *Les calcaires de Béhobie* (*Basses-Pyrénées, France et Guipuzcoa, Espagne*). Note (*) de MM. **Pierre Feuillée** et **Jacques Sigal**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Une étude détaillée des microfaciès des calcaires de Béhobie permet d'avancer un âge santonien pour cette formation. Le caractère transgressif des calcaires et l'âge tardif de la transgression sont la conséquence de mouvements mésocrétacés ayant affecté le massif de la Rhune.

Dans le cadre de l'étude de la transgression du Crétacé supérieur sur les massifs paléozoïques basques, il apparaît nécessaire de préciser l'âge des formations de Béhobie (environs d'Hendaye) et de situer ces dernières par rapport aux terrains voisins, tant dans le Pays basque français (Labourd) qu'en Guipuzcoa espagnol.

On distingue schématiquement dans le Labourd (1) :

1. L'Albien gréseux (Laduch, Bayonne).

2. Un « flysch » schisto-gréseux cénomanien et turonien (Ustaritz) contenant des intercalations calcaires (calcaires d'Ablaintz à Orbitolinidés et Alvéolinidés).

Plus à l'Est, en basse Navarre, le Cénomanien est représenté par les grès de Mixe et les marnes de l'Oyanchoury, le Turonien par les calcaires de Bidache.

3. Le Sénonien inférieur est constitué par le « flysch à silex » de Saint-Jean-de-Luz.

4. Après un épisode bréchique, débute une série marno-calcaire qui comporte, entre Saint-Jean-de-Luz et Hendaye, le Campanien (formations d'Haicebea), le Maestrichtien (formation de Loya) et le Danien (Pointe Sainte-Anne et Fontarabie).

J. de Lapparent (2) a donné, dans sa monographie consacrée aux environs d'Hendaye, une magistrale description des principaux « microfaciès » (pris dans le sens que leur a attribué J. Cuvillier) des calcaires de Béhobie, mais il ne les a pas datés. Ces derniers possèdent un faciès particulièrement original :

a. ils contiennent de nombreux niveaux répétés de microbrèches, passant le plus souvent par grano-décroissance à des calcaires détritiques et fins, alternant avec des calcaires à silex rubané;

b. on y observe un mélange de microfaunes pélagiques (Lagenas, Globigérines) et littorales, dont beaucoup semblent remaniées (Orbitolines, Alvéolinidés), les autres étant sans valeur stratigraphique (Verneuilinidés Textulariidés, Miliolidés);

c. ces formations ne sont citées qu'à Béhobie, où elles sont exploitées dans de nombreuses carrières le long de la Bidassoa, face à la douane et au pont international.

Leur position par rapport au flysch de la côte est nette : la série calcaréo-bréchique repose sur le massif primaire de la Rhune (environs de Biriatou) et elle supporte les calcaires marneux campaniens d'Haicebea, connus non loin d'Hendaye-Plage. M. P. Lamare a assimilé les calcaires de Béhobie aux calcaires cénomaniens d'Ablaintz; par contre, J. de Lapparent, étant donné le remaniement des Orbitolines, pensait à un âge au moins Turo-

nien, ce qu'a suggéré également M. M. Buchstein : les calcaires de Béhobie correspondraient alors aux calcaires de Bidache. En raison de leur situation stratigraphique, il nous paraissait *a priori* plus logique d'en faire l'équivalent du « flysch à silex », Sénonien inférieur, puisque comme ce dernier, ils sont disposés sous le Campanien d'Haicebea.

Ayant obtenu par une étude micropaléontologique minutieuse, une relative précision sur l'âge de la formation de Béhobie nous nous sommes efforcés d'expliquer le faciès particulier de cette série en déterminant son extension et ses rapports avec les proches massifs primaires.

A. EXTENSION SUR LA RIVE ESPAGNOLE DE LA BIDASSOA. — Les calcaires de Béhobie affleurent du côté espagnol entre Béhobia et Irun (environs du cimetière) et dans les faubourgs sud et sud-est d'Irun. Cette extension, relativement plus importante que celle envisagée par J. de Lapparent et P. Lamare ([3]), permet d'une part de constater la proximité toujours notable du massif paléozoïque (dans les environs d'Irun affleure en effet le San Martial, petit noyau primaire satellite de l'ensemble Rhune-Haya) et d'autre part autorise une comparaison avec les faciès du Crétacé supérieur de la région comprise entre Saint-Sébastien et Irun.

L'Albien et le Vraconien sont gréseux ou schisto-gréseux; vient au-dessus une série calcaréo-marneuse, comportant le Cénomanien, le Turonien, puis le Sénonien inférieur et le Campanien. C'est au Campanien que nous attribuons ([4]) les calcaires marneux qui reposent stratigraphiquement sur les calcaires de Béhobie et d'Irun, au Sud de cette ville. Notons que plus au Sud, lorsqu'on se rapproche du Paléozoïque (massif des Cinco-Villas), les formations s'enrichissent en épisodes bréchiques et microbréchiques transgressifs; la microfaune nous a permis de dater ([5]) la transgression sur la bordure des Cinco-Villas du Sénonien inférieur (il s'agit peut-être du Turonien supérieur, mais plus probablement du Coniacien).

B. FORMATIONS SOUS-JACENTES. — Le contact des calcaires de Béhobie avec le substratum est visible sur l'un ou l'autre bord de la Bidassoa :

a. les calcaires reposent directement sur le Permien ou le Permo-Trias de Biriatou (chemin d'Urrugne);

b. près de la route du petit village perché de Biriatou, s'intercale entre Permo-Trias et calcaires une mince formation schisto-gréseuse très altérée; elle nous a été signalée par M. Buchstein qui, lors d'une course commune, a recueilli *Rotalipora*, *Præglobotruncana* ? *Thalmaninella brotzeni*. Ces formes ([6]) font admettre un âge au moins cénomanien inférieur pour une série dont le faciès est comparable au flysch schisto-gréseux d'Ustaritz, ou schisto-gréseux du Vraconien de Saint-Sébastien;

c. du côté espagnol, les calcaires d'Irun reposent sur le Permo-Trias par l'intermédiaire d'une brèche, remaniant des schistes paléozoïques, des grès permiens et des éléments schisto-gréseux identiques à ceux de Biriatou que nous venons de décrire, albiens ou cénomaniens. Cette brèche est visible près de la caserne des gardes-frontière et sur le bord nord du massif de San Martial, entre Behobia et Irun.

C. Résultats micropaléontologiques. — On distinguera à Béhobie où la puissance de la formation est maximale (une centaine de mètres) :

1° *des niveaux inférieurs*. Ont été observés :

a. *dans les microbrèches*, constamment des débris d'Orbitolinidés, d'Algues Mélobésiées, de Rudistes, d'Échinodermes, des Miliolidés; fréquemment des restes d'Alvéolinidés, des Cyclolines, des Dictyopselles; de rares Rosalines : *Globotruncana concavata*, *G. linnei*, *G. sigali*, dans les parties grossières, *G. convexa*, *G. tricarinata*, *G. inflata* et *Stomiosphæra* dans les parties plus fines;

b. *dans les calcaires graveleux subollithiques*, très peu de débris (Échinodermes), des petits foraminifères parfois roulés, et attaqués par des Algues Girvanelles, et surtout de nombreuses *Dictyopsella*;

c. *dans les calcaires schisteux*, de rares organismes, parfois des lits de *Lagena* (*Stomiosphaera*, *Pithonella*), avec *Globotruncana linnei*, *G. convexa*.

2° *des niveaux supérieurs* constitués essentiellement de :

a. *calcaires microbréchiques* à fragments d'Orbitolines, de Préalvéolines, de Rudistes, Mélobésiées et Échinodermes;

b. *calcaires graveleux* à petits foraminifères (Lituolidés, Haplophragmiidés, *Dictyopsella*, avec *Globotruncana sigali*, *G. linnei*, *G. coronata*, *G. convexa*, *G. tricarinata*, *G. inflata*, *G. marginata*;

c. *calcaires à lits rubanés* de silex à *Dictyopsella*, *Globotruncana linnei*, *G. lapparenti*;

d. *calcaires schisteux fins* azoïques.

On trouve donc, mélangées ou non, des formes remaniées (Orbitolines, Préalvéolines) du Cénomanien, des petits foraminifères littoraux, de très rares Rosalines : ces dernières sont cependant suffisantes pour *avancer un âge santonien* pour ces formations. Notons que les Dictyopselles, fréquentes dans la plupart des microfaciès, présentent une légère variation : dans les niveaux inférieurs, elles correspondraient à l'espèce *Dictyopsella chalmani*; dans les niveaux plus élevés, à *D. kiliani*.

En résumé, il est possible :

1° *de retrouver sur la rive espagnole de la Bidassoa les calcaires de Béhobie*;

2° *de prouver le caractère transgressif de ces calcaires sur le massif de la Rhune, soulevé à la fin de l'Albien, ou peut-être au cours du Cénomanien*;

3° *d'avancer un âge santonien pour cette transgression*;

4° *d'insister sur le faciès particulier du santonien, à caractère nettement littoral et détritique.*

Les calcaires de Béhobie sont différents du flysch à silex de Saint-Jean-de-Luz et du flysch calcaréo-marneux de Saint-Sébastien, entre lesquels ils sont situés géographiquement, et qui ont le même âge. Ces différences sont dues à une sédimentation originale, étroitement liée à la proximité

de massifs paléozoïques : l'importance des brèches et des microbrèches témoignent de mouvements tectoniques sûrement très puissants, ceux-ci sont à l'origine d'une surélévation locale et d'une érosion intense; ils sont par ailleurs la cause de l'âge relativement tardif de la transgression marine consécutive; en effet, en dehors de ce cas, la transgression du Crétacé supérieur atteignait les massifs basques dès le Cénomanien, ou le Turonien [bord est de la Rhune (7), Aludes] ou au début du Sénonien inférieur.

A propos de la paléogéographie du Crétacé supérieur, M. Buchstein a pensé à un gauchissement des massifs basques vers l'Est. Nous avons montré l'ennoiement des Cinco-Villas au Sud de la Rhune. Tout permet de conclure *à une forte surélévation du bord nord-ouest du massif de la Rhune*, affecté par des mouvements de bascule qui semblent caractéristiques de la tectonique cassante mésocrétacée dans les Pyrénées basques.

(*) Séance du 8 février 1965.

(1) P. LAMARE, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 58, n° 275, 1961, p. 411-459. — P. RAOUL, *Rapports S.A.F.R.E.P.*, 1957. — R. DELOFFRE et A. POIGNANT, *Rev. Micropaléont.*, 5, n° 4, 1963, p. 226-231. — M. DELMAS, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1957. — M. BUCHSTEIN, *Thèse 3e cycle*, Dijon, 1964.

(2) J. DE LAPPARENT, *Mém. Carte géol. Fr.*, 1918, p. 1-155.

(3) P. LAMARE, *Mém. Soc. géol. Fr.*, 12, n° 27, 1936.

(4) Ainsi à la Granja de Cola où nous avons recueilli *Globotruncana convexa G. linnei, G. gr. coronata, G. lapparenti* et au camping « La Rosaleda » : *G. arca, G. linnei, G. caliciformis*.

(5) P. FEUILLÉE et J. SIGAL, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 1965 (sous presse).

(6) Ces formes ont été déterminées par Mme Aubert, au Laboratoire du Centre de Recherches de la S. N. P. A., à Pau.

(7) P. FEUILLÉE, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1964, p. 90-92.

(*Laboratoire de Géologie de la Sorbonne,*
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e
et *Institut Français du Pétrole,*
place Bir-Hakeim, Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise.)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Granuloclassements inverses, granuloclassements directs et faciès minéralogique dans le minerai de fer d'Halouze (Orne).* Note (*) de M. **Georges Courty**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Selon qu'ils sont riches en oxyde ou en silicate, les faciès du minerai normand montrent à Halouze des variations d'ensemble granuloclassées, tantôt inverses et tantôt directes, où apparaissent souvent des rythmes secondaires de même signe. Les séquences majeures sont expliquées par une variation générale de la compétence et les séquences mineures par des fluctuations locales de celle-ci.

La couche principale du minerai normand offre une série-type ([1]) de quatre faciès : un terme préliminaire chlorito-sidéritique; un niveau hématite riche en oligiste; un faciès intermédiaire où s'associent, dans les oolithes, silicate et oxyde; un épisode terminal formé de chlorite et de sidérite secondaire. Dans ces quatre zones sédimentologiques il peut apparaître *des séquences fondées sur la taille des oolithes :* c'est d'elles que la présente Note traitera pour le gisement d'Halouze.

1. Dans le niveau préliminaire, au-dessus d'un grès à oolithes dispersées, apparaît un horizon à grosses oolithes abondantes, puis celles-ci diminuent progressivement de taille et de nombre et l'on passe finalement à du minerai fin à rares oolithes. Plusieurs rythmes analogues, à granuloclassement normal se succèdent, leur nombre étant variable latéralement et certaines séquences incomplètes.

2. Le faciès hématite se compose de trois épisodes :

a. le premier, riche en granules quartzeux, offre une variation d'ensemble croissante dans la taille des oolithes et la présence, vers son sommet, d'un poudingue ([2]) en plusieurs passées successives. Conjointement les dimensions des oolithes montrent des fluctuations répétées : la plupart des rythmes qu'elles engendrent ont un granuloclassement inverse avec croissance lente suivie soit de décroissance rapide soit du terme fin du nouveau rythme. Les passées de galets, situées à la hauteur d'oolithes maximales, sont surmontées d'oolithes minimales inaugurant la séquence suivante, ou même d'une lame sans oolithes. Bien que généralement absente, apparaît quelquefois, à ce niveau sommital de poudingue, une stratification entrecroisée.

b. Le second épisode, séparé par une rupture d'équilibre du premier auquel il s'oppose par sa finesse de grain, a une variation d'ensemble croissante. Surtout à la base de l'épisode, la petitesse des oolithes s'accompagne d'une légère dispersion de celles-ci dans des arabesques de mésostase : cet horizon basal prend une teinte grisâtre et se charge de chlorite et de sidérite.

c. Le troisième épisode offre à la fois la granulométrie, la teneur et la proportion d'oxyde maximales de la couche. A part dans une tranche

terminale à décroissance légère, la taille des oolithes ne subit que de faibles fluctuations et l'on n'observe pas de variation d'ensemble. On est au stade sommital de l'évolution et l'on n'a que de légères variations autour de cet état : celles-ci donnent lieu à des alternances de grain sans polarité décelable, mais qui latéralement se déplacent par rapport à la stratification.

3. Avec le faciès intermédiaire le granuloclassement direct reprend en même temps qu'une granulométrie plus fine. Plusieurs rythmes montrent à leur base des oolithes rougeâtres, nombreuses et assez grosses et évoluent chacun vers des oolithes fines et noires, pendant que les lames contournées de mésostase augmentent d'importance.

4. Les séquences positives se poursuivent avec le faciès terminal. Des rythmes successifs débutent brutalement par une granulométrie élevée et offrent une décroissance progressive. Corrélativement la base de ces rythmes successifs diminue de taille, le dernier rythme étant d'une grande finesse et les oolithes fortement dispersées.

Une première remarque s'impose. L'évolution de la granulométrie est identique dans tout le gisement et les niveaux successifs offrent latéralement, dans les dimensions de leurs oolithes, un classement granulométrique. Ceci montre ([3]) que les oolithes sont arrivées déjà formées dans le dépôt : si leur structure résultait d'une réorganisation intrasédimentaire, il n'y aurait aucune raison pour que celle-ci, régie apparemment par la seule diminution de l'énergie libre de surface ([4]), conduise à un calibrage des oolithes. *Un tel calibrage relève nécessairement des conditions mécaniques de la sédimentation.*

Mais quelles sont ces conditions ? On distingue ([5]) deux types de séquences granuloclassées, attribués l'un à des courants de turbidité, l'autre à des courants normaux dont varie graduellement l'intensité. Dans le premier type il y a permanence des éléments fins dans toute la séquence, le granuloclassement résultant de la seule élimination de phases plus grossières. Dans le second le granuloclassement est le fait d'un triage : chaque horizon est constitué de particules calibrées et des éléments plus fins, aussi bien que plus gros, en sont exclus. Comme il n'intervient qu'entre les oolithes, seules à être amenées dans le dépôt, le granuloclassement envisagé ici appartient au second type. En outre, comme le souligne Pettijohn ([5]), c'est dans ce second type, expliqué par une variation de la compétence, que peut se développer la stratification entrecroisée, dont j'ai noté plus haut la présence épisodique, ou bien la disposition inverse, constante ici dans le faciès hématite. *Ainsi le granuloclassement normal est dû, dans notre cas, à un milieu de compétence décroissante et le granuloclassement inverse à un milieu de compétence croissante.*

Mais si la variation de la compétence rend compte de l'évolution d'ensemble de séquences majeures, *comment expliquer la répétition de*

rythmes mineurs au sein de celles-ci ? On peut invoquer ici *des fluctuations locales de la compétence* dans un milieu où la tendance générale de celle-ci est à une variation soit croissante, soit décroissante. En effet, la compétence est loin d'être uniforme et il intervient latéralement des zones à compétence plus élevée et des zones à compétence plus faible, voire des zones où se produit un arrêt de la compétence, ce que postulent ici les lames de sédiment sans oolithes. Les hétérogénéités de la compétence se déplaçant avec le temps, il s'établit en un point donné, dans un milieu à compétence générale croissante ou décroissante, des fluctuations de la compétence : c'est à elles qu'on rattachera les fluctuations de la granulométrie (") qui apparaissent dans une évolution d'ensemble. Mais en même temps, du fait même de la variation globale de la compétence, les fluctuations de celle-ci, si elles se font en sens inverse de la tendance générale, inaugurent des rythmes mineurs pourvus du même signe que l'évolution granulométrique d'ensemble. Prenons le cas d'un milieu à compétence croissante. Lorsque la compétence s'élève localement, l'évolution est seulement accélérée et il ne s'individualise pas de rythme. S'il survient, au contraire, une baisse de la compétence, le grain fléchit; mais comme la tendance générale est à la compétence croissante et que le phénomène joue encore même dans une zone locale à compétence plus faible, le grain assez vite grossit et continue graduellement à augmenter, l'évolution croissante se poursuivant jusqu'à ce qu'une nouvelle chute de la compétence ramène un grain plus fin. Inversement, dans un milieu à compétence décroissante, seul un accroissement local de celle-ci donnera naissance à un rythme en provoquant l'apparition d'un grain plus élevé, au-dessus duquel la tendance générale abaissera graduellement le grain. Plusieurs caractères du granuloclassement corroborent ici cette interprétation. Souvent les séquences granuloclassées ne sont pas séparées de la séquence voisine par une rupture d'équilibre instantanée mais, dans les séquences directes, par une croissance rapide et, dans les séquences inverses, par une décroissance brutale qui contrastent avec la décroissance ou la croissance lente constitutive de la majeure partie du rythme. Si les évolutions d'ensemble sont toujours à la même hauteur dans la série ferrifère, les rythmes mineurs par contre varient localement de nombre pour une séquence majeure donnée et sont latéralement discontinus. Lorsqu'avec l'épisode supérieur du faciès hématite, la compétence générale devient stationnaire, il existe encore des fluctuations locales de la granulométrie, dépourvues de polarité et qui se déplacent dans l'épaisseur de l'épisode.

On remarquera que des séquences négatives caractérisent les faciès oxydés et des séquences positives les faciès silicatés ou intermédiaires. *Les épisodes oxydés se développent donc dans un milieu à compétence croissante et les épisodes silicatés dans un milieu à compétence décroissante.* Il existe ainsi *une liaison étroite entre faciès minéralogique et dynamique du milieu de sédimentation.* Au demeurant, jusque dans le détail, *les deux*

évolutions verticales, celle de la granulométrie et celle du faciès, sont étroitement parallèles. Ainsi c'est au moment où la variation de compétence croissante atteint son stade sommital et y revêt un état quasi stationnaire qu'intervient la richesse maximale en oxyde : le potentiel d'oxydo-réduction le plus élevé s'établit pour le processus d'oolithisation le plus intense. Inversement, dès que dans des séquences négatives on observe, comme dans le faciès hématite vers la base du second épisode, une chute brutale de la granulométrie, le faciès tend à devenir moins oxydé. Enfin, dans le faciès intermédiaire, le dédoublement, avec apparition d'oxyde, de silicates fraîchement déposés (7) s'exerce surtout à la base des séquences et diminue d'intensité lorsqu'au sommet de celles-ci la granulométrie et par conséquent la compétence fléchissent. En tout ceci la zonalité du faciès et la zonalité granulométrique sont concordantes : on n'observe pas d'indépendance entre le faciès et la dynamique de la sédimentation, mais chaque fois que survient une variation de faciès il se produit une rupture d'équilibre dans la granulométrie.

(*) Séance du 8 février 1965.

(1) G. Courty, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5495.

(2) G. Courty, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1501.

(3) G. Courty, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 1, 1959, p. 500.

(4) G. Courty, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 60, no 274, p. 99.

(5) F. J. Petitjohn, *Sedimentary rocks*, p. 170-178.

(6) Récemment (*Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3301), P. Deleau a rappelé le caractère définitif du granuloclassement.

(7) G. Courty, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1992.

(*Laboratoire de Géologie de la Sorbonne.*)

PALYNOLOGIE. — *Le dépôt tourbeux de l'anse de Trez-Rouz à Camaret (Finistère) peut être rapporté à l'Interglaciaire Mindel-Riss.* Note (*) de Mlle **Marie-Thérèse Kerfourn**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Pour la première fois en Bretagne et grâce à l'étude pollinique d'une tourbe, des formations interglaciaires Mindel-Riss sont mises en évidence.

En 1936, L. Collin signalait dans l'Anse de Trez-Rouz à 2 km au Nord-Est de Camaret, sur la côte occidentale de la presqu'île de Roscanvel, la présence de formations alluvionnaires quaternaires formées « d'argiles jaunes et grises » avec « cailloux roulés et dépôt de tourbe » [([1]), p. 3].

Les « argiles jaunes » sont en réalité des limons renfermant des blocs, tantôt émoussés, tantôt anguleux, de taille variable. Cette formation a l'aspect habituel des coulées de solifluxion très fréquentes sur les côtes du massif armoricain.

La falaise de la plage de Trez-Rouz présente, sur une longueur d'environ 10 m, la coupe suivante, du sommet à la base :

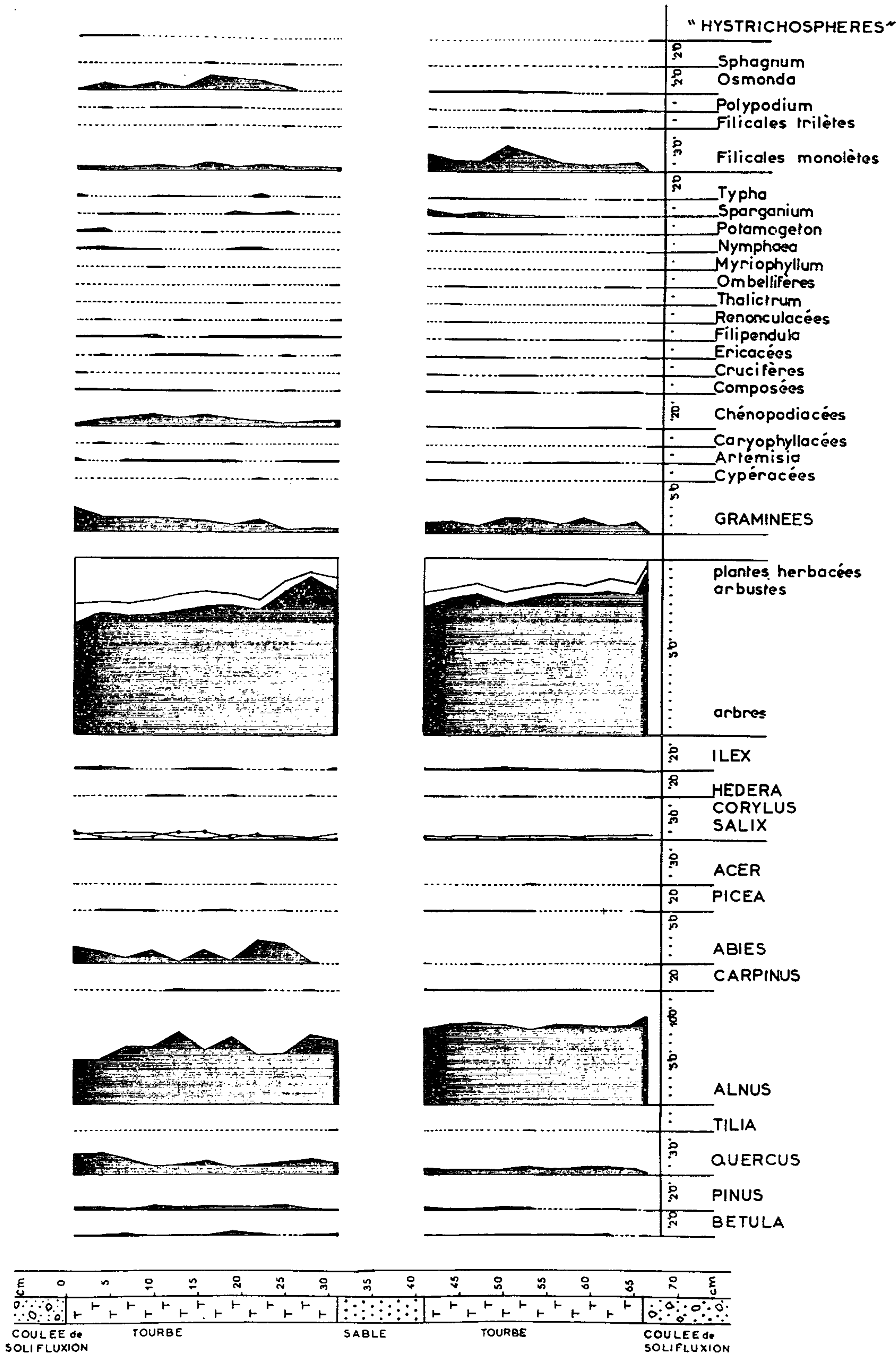
— limon jaune à blocs et galets;
— limon noir, tourbeux, avec débris de bois de Conifères (30 cm);
— sable fin gris (10 cm);
— limon noir tourbeux (25 cm);
— limon jaune à blocs et galets.

La falaise a tendance à s'ébouler; les formations meubles qui la constituent ont certainement été remaniées par l'eau et le gel et il est assez difficile de savoir s'il s'agit d'une couche tourbeuse primitivement plus étendue et visible seulement localement, ou d'une lentille plus ou moins entraînée dans la coulée.

L'analyse pollinique permet de préciser la position stratigraphique de la formation tourbeuse. Le diagramme pollinique se divise en deux parties; le niveau sableux coïncidant avec la modification de la flore (*fig.*).

La base du dépôt, entre 67 et 41 cm, est caractérisée par de forts pourcentages de pollens d'Aulne (*Alnus*) : de 85 à 98 %, et une faible représentation du Chêne (*Quercus*), du Charme (*Carpinus*), du Bouleau (*Betula*), du Pin (*Pinus*) et de l'Épicea (*Picea*). Les plantes herbacées sont peu nombreuses et constituées principalement par des Graminées.

La partie supérieure, de 31 à 1 cm, montre l'apparition et le développement du Sapin (*Abies*). A 22 cm sous le sommet du niveau tourbeux les pollens de Sapin atteignent 27 % du nombre total des pollens d'arbre. Les pourcentages de pollens d'Aulne diminuent tandis que ceux du Chêne augmentent légèrement. Les Chénopodiacées sont plus abondantes qu'aux niveaux inférieurs et quelques « hystrichosphères » apparaissent au sommet du dépôt.



Camaret (Finistère), plage de Trez-Rauz.

L'ensemble de la végétation est de type tempéré et exclut l'hypothèse d'un dépôt interstadiaire. L'attribution à tel ou tel interglaciaire est difficile, car nous manquons de coupes de références régionales. Cependant le diagramme pollinique du dépôt tourbeux de la falaise de Trez-Rouz peut être comparé à ceux obtenus par Mlle Pike, MM. Godwin (2) et West [(3), (4)] dans le Sud et l'Est de l'Angleterre, Jessen et Milthers (5) dans le Jutland et le Nord-Ouest de l'Allemagne, Brouwer (6) au Pays-Bas, Elhai (7) et Oldfield (8) dans le Sud-Ouest de la France.

Le caractère remarquable du diagramme pollinique du dépôt armoricain est l'existence du Sapin dans sa partie supérieure. Le dépôt ne peut être attribué à l'interglaciaire Riss-Würm; en effet au cours de cette période dans l'Europe du Nord, le développement des Conifères est précédé par une zone à forts pourcentages de pollens de Charme (zone *g* de Jessen et Milthers) (5) qui ne s'observe pas dans le diagramme de Trez-Rouz. Celui-ci correspond assez exactement au diagramme théorique caractérisant l'interglaciaire Mindel-Riss établi par M. West à partir de nombreuses coupes d'Angleterre (4). Le dépôt conservé dans la falaise de Trez-Rouz se situe dans la seconde moitié de cette période. Alors que le développement du Sapin dans cet interglaciaire avait été considéré comme assez exceptionnel après les premiers travaux anglais (2), il a été également observé dans le Sud-Ouest de la France (8).

La présence des Chénopodiacées et des « hystrichosphères » indique une influence marine dans le bassin où se déposaient les débris végétaux; influence en relation avec la transgression paléotyrrhénienne (Tyrrhénien I). Il est assez remarquable de constater que des sédiments marins sont observés également dans la seconde moitié de l'interglaciaire Mindel-Riss, au-dessus de dépôts fluviatiles, en Angleterre (2) et au Pays-Bas (6).

L'analyse pollinique du dépôt tourbeux de la falaise de Trez-Rouz à Camaret révèle l'existence dans le massif armoricain d'une flore datant de l'interglaciaire Mindel-Riss (Hoxnien, Needien), et la présence dans la seconde partie de cette période de la mer (Tyrrhénien I) au voisinage du rivage actuel.

(*) Séance du 8 février 1965.

(1) L. Collin, *C. R. som. Soc. géol et min. de Bretagne*, 2e année, n° 4, 1936, p. 2.
(2) K. Pike et H. Godwin, *Quart. J. Geol. Soc. London*, 108, 1951, (for 1952), p. 261.
(3) R. G. West, *Phil. Trans.*, B, 239, 1956, p. 265.
(4) R. G. West, *Proc. Geol. Ass. London*, 74, 1963, p. 147.
(5) K. Jessen et V. Milthers, *Danm. geol. Unders.*, 1928, II, Raekke, n° 48.
(6) A. Brouwer, *Leidse geologische Mededelingen*, 1949, Deel 14 B, p. 258.
(7) H. Elhai et A. Prenant, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 5, n° 4, 1963, p. 495.
(8) F. Oldfield, *Bull. Cent. Etud. Rech. Sc. Biarritz*, 3, 1960, p. 53.

(*Institut de Géologie, Faculté des Sciences, rue du Thabor, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

HYDROLOGIE. — *Sur un procédé simple d'étude des eaux d'un bassin versant par le moyen d'analyses écrites sous forme réduite.* Note (*) de M. **Pierre Montagne**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La « composition réduite » des sels dissous dans les eaux naturelles mise sous forme graphique condensée, par l'emploi d'un diagramme linéaire cumulatif, peut être d'une grande utilité dans l'étude des eaux d'un bassin versant; on peut s'en servir pour chercher à déterminer des « eaux limites » dont les échantillons examinés proviendraient par mélange.

L'examen comparatif des analyses d'eaux fournit des renseignements intéressants et nouveaux si on les présente sous la « forme réduite » qui les rend aisément comparables.

1. Dans ce but, on calculera pour chacun des ions, positifs ou négatifs, le rapport r (du mot *ratio*, proportion) du nombre de chacun des ions de l'un des signes à la totalité des ions de ce signe, en affectant chacun des ions d'un coefficient égal à sa charge électrique.

La somme des nombres d'ions d'un signe déterminé, $\sum i^+$ par exemple, ne différant que d'une faible quantité de la somme correspondante pour les ions de l'autre signe, $\sum i^-$, l'ensemble des rapports r^+ ou r^- et le nombre total d'ions présents dans 1 l d'eau, ou salinité, $s = \sum i^+ + \sum i^-$, représentent d'une manière condensée et très précise la composition d'une eau. En fait, en raison de leur nombre, ce sont les ions Cl^-, $SO_4^=$, $CO_3^=$ et Na^+, K^+, Ca^{++}, Mg^{++} qui forment l'essentiel de cette donnée : r_{Cl}, r_{SO_4}, r_{CO_3}, r_{Na}, r_K, r_{Ca}, r_{Mg} (en supprimant les signes + ou —.

On peut y ajouter, si l'on veut donner des précisions supplémentaires, les nombres correspondants aux ions plus rares, tels que $S^=$, BO_2^-, $PO_4^{\equiv}$, NO_2^-, NO_3^-, Li^+, NH_4^+, etc. qui peuvent être décelés et dénombrés dans la même eau : on procédera, pour ces ions comme précédemment, en divisant les quantités présentes par les sommes $\sum i^+$ ou $\sum i^-$ qui servent au calcul des r et comme les quotients sont en général très petits, on les multipliera par la même puissance de 10 (10^2 ou 10^3) pour former les r', particuliers aux oligoéléments, qui complèteront la physionomie de l'eau étudiée.

2. On transformera l'ensemble des r et r' en image graphique simple, de la manière suivante : Sur un segment AA_0A', de longueur 2 unités graphiques (par exemple 20 cm), le point A_0 étant au milieu de AA', on portera, toujours dans le même ordre, des segments proportionnels aux r

successifs, en formant un diagramme cumulatif. La longueur AA_0 comportera, par exemple, les r relatifs aux ions positifs, la partie A_0A' les ions négatifs, dans l'ordre donné ci-dessus. Les quatre segments de AA_0 sont donc proportionnels aux quantités d'ions sodium, potassium, calcium/2 et magnésium/2, ceux de A_0A' aux quantités de Cl^-, $SO_4^=/2$, $CO_3^=/2$. Pour compléter cette image, on portera, sur le prolongement de AA', avec des unités convenables, d'un côté, les r' des ions rares, de l'autre, la somme s, indiquant la salinité de l'eau étudiée (*fig.* 1).

3. A partir de ces images graphiques des eaux, des comparaisons pourront être faites de la manière suivante.

Supposons que, dans une région hydrologique, les eaux soient des mélanges en proportions variables de deux eaux types, E_1 et E_2. Si nous

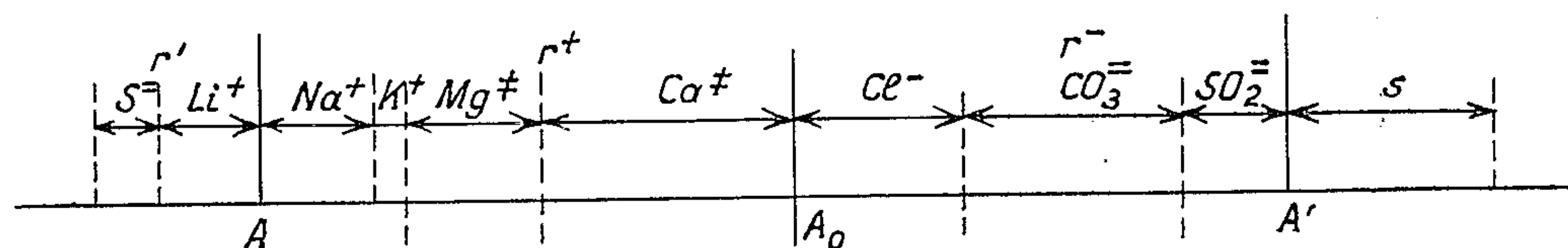


Fig. 1. — « Image » d'une eau (E_1 sur la *fig.* 2).

portons sur deux parallèles, à une distance raisonnable l'une de l'autre les images AA' et BB' des deux eaux E_1 et E_2, et que nous joignons par des droites les extrémités des segments homologues des deux images, tout mélange E^* des eaux E_1 et E_2 aura son image entre les images E_1 et E_2, à son intersection avec une parallèle à E_1 ou E_2. Si, pour simplifier, l'ensemble des images E_1 et E_2 forme un rectangle (*fig.* 2) et que C soit le point de AB où se trouve la parallèle à E représentant le mélange E^* des eaux, les longueurs $\overline{AC}$ et $\overline{CB}$ donnent les proportions d'eaux en mélange, $\overline{AC}$ d'eau E_2 pour $\overline{CB}$ d'eau E_1. Cette propriété s'applique aussi aux salinités s ou aux ions rares représentés par r'.

Réciproquement, si nous plaçons à une certaine distance l'une de l'autre et se faisant vis-à-vis, les images des deux eaux E_1 et E_2 différant sensiblement l'une de l'autre et dont nous ne savons qu'une seule chose, leur existence dans un même bassin versant, l'image d'une eau d'origine analogue s'insèrera soit entre AA' et BB', soit en dehors de l'intervalle AB, entre les obliques de correspondance, à moins qu'une troisième eau, d'origine et de composition réduite différentes, ne se soit trouvée mélangée aux eaux E_1 et E_2.

Les eaux originelles dont E_1 et E_2 peuvent être elles-mêmes le mélange, se trouveraient représentées par une image parallèle à E_1 et E_2, déterminée par les obliques tracées au moyen de E_1 et E_2, à l'extérieur de l'intervalle E_1 et E_2.

Il est clair que si deux obliques consécutives se coupent, l'image passant par le point d'interection représente l'eau « limite » ayant pu

donner naissance à E_1 et E_2, de même si l'une des obliques coupe les bases AB ou A′ B′ la figure 2 montre l'une de ces eaux limite (L_1).

Un appui supplémentaire peut être apporté à ces assertions par la considération des ions rares, qui pourraient aussi disparaître sur le graphique dans le voisinage des positions des eaux limites (mais il n'y a pas de nécessité à cette disparition simultanée).

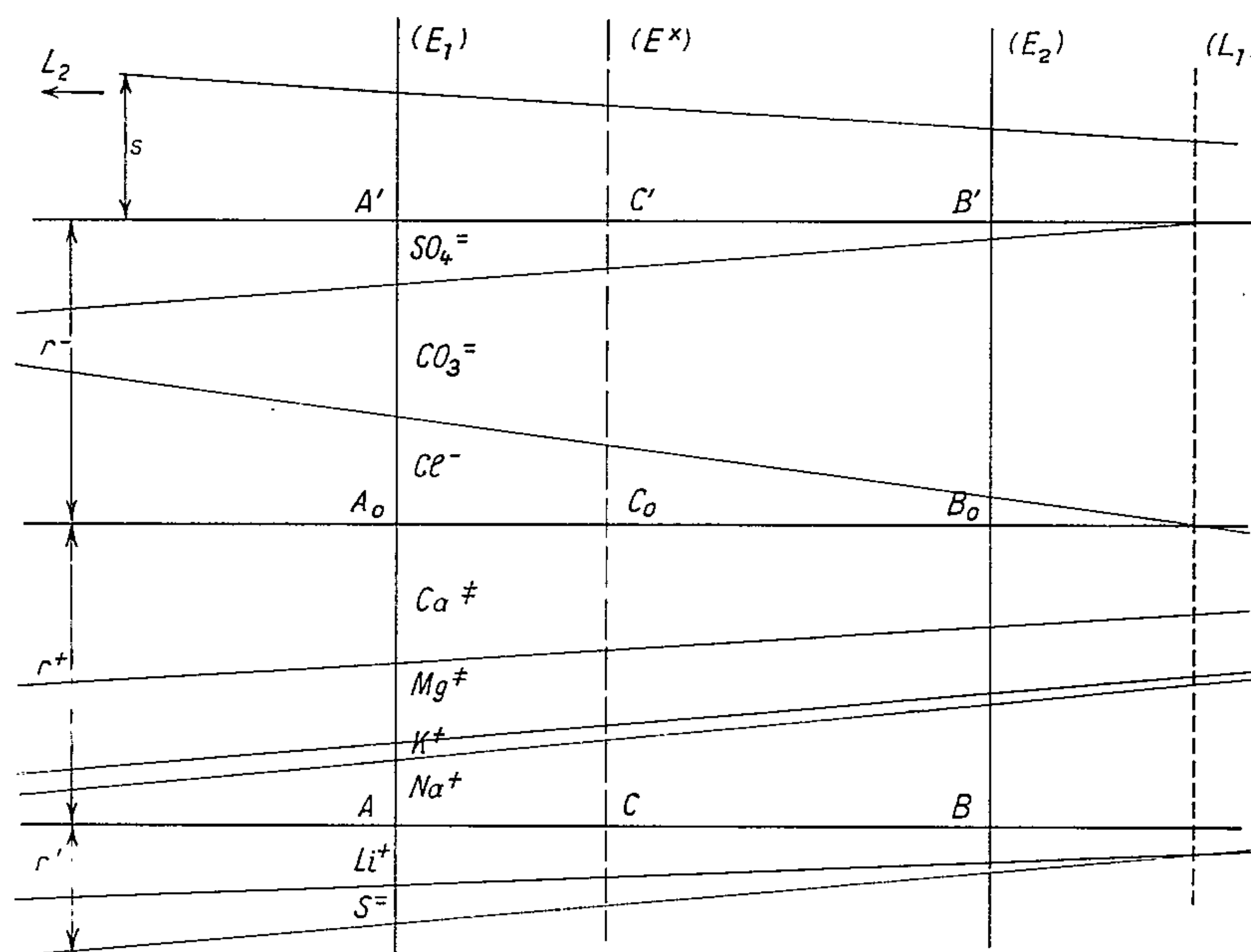


Fig. 2. — Utilisation des « images » de deux eaux E_1, E_2; les eaux limites, (L_1) et (L_2) (celles-ci hors du graphique).

Remarques. — 1. L'exactitude des analyses est importante pour la mise en place des images d'eaux sur l'échelle des *r* que nous venons ainsi de définir, les incertitudes des résultats d'analyse entraînant quelque flottement dans la position du point C ou dans l'orientation de l'image de l'eau E* autour de la perpendiculaire à AB, en vue d'assurer la coïncidence des extrémités des segments sur les obliques de l'échelle des *r*. Les échantillons d'eaux analysés doivent correspondre à des prélèvements peu différents dans le temps, de préférence en période de calme atmosphérique.

L'impossibilité d'obtenir une coïncidence convenable d'une image quelconque E* avec les points d'une échelle des *r* assise sur deux des eaux les plus extrêmes d'un bassin versant peut faire penser que le nombre des eaux originelles intéressées ne se réduit pas à 2, mais au moins à 3.

2. L'existence de trois eaux originelles E_1, E_2, E_3, nécessiterait théoriquement la résolution du problème dans l'espace, en plaçant E_1, E_2, E_3 aux sommets d'un triangle équilatéral, et perpendiculairement au

plan de ce triangle, mais sans exclure une solution graphique plus simple dans le plan, qui serait facilitée par la considération de trois eaux limites extrêmes L_1, L_2, L_3 d'où dériveraient, par mélange, toutes les eaux du même bassin; on les obtiendrait par association deux à deux, des eaux ayant les images les plus différentes. Toutefois le problème, facile à résoudre avec deux types d'eaux, devient, avec trois, beaucoup plus complexe.

(*) Séance du 25 janvier 1965.

(Bureau de Recherches géologiques et minières, 74, rue de la Fédération, Paris, 15e.)

HYDROLOGIE. — *L'équilibre du fer dans les eaux minérales bicarbonatées-chlorurées.* Note (*) de M. **Joseph Dauphin**, Mme **Simone Dauphin**, Mlles **Denise Chatonier** et **M.-Thérèse Vialatte**, présentée par M. René Fabre.

Dans les eaux minérales, l'équilibre du fer est conditionné par la solubilité du carbonate ferreux, avec intervention éventuelle de complexes ferrochlorés. Importance dans les phénomènes de floculation des eaux minérales ferrugineuses.

Dans les eaux minérales, le fer se trouve à l'état ferreux ainsi que l'a souligné Mme Blanquet ([1]). Il est logique de supposer que la concentration de cet élément est limitée par le produit de solubilité du carbonate ferreux. Or nous avons constaté que les teneurs en fer des eaux minérales dépassent très fréquemment et parfois considérablement les limites permises par la solubilité du carbonate ferreux en présence des ions carboniques.

Au cours d'une étude sur le produit de solubilité de l'hydroxyde ferreux [([3]), ([4]), ([5])] nous avons été amenés à conclure que les ions ferreux en présence d'ions chlorures donnaient des complexes du type $(FeCl_n)^{(2-n)+}$, n variant de 1 à 6.

Il était alors naturel de chercher à expliquer les teneurs anormalement élevées en fer de certaines eaux bicarbonatées chlorurées par la formation de complexes échappant à l'équilibre relatif aux ions ferreux.

Nous avons caractérisé cet excédent par l'expression :

$$S = (Fe)/(Fe^{++}),$$

Fe, désignant le fer trouvé et Fe^{++}, le fer qui aurait dû exister théoriquement à saturation ([6]).

Nos études ont porté sur deux types de sources. (Nous avons bien entendu effectué les corrections diverses : température, force ionique, etc.) :

1° *Sources bicarbonatées non chlorurées* (28 sources) : S est alors très voisin de l'unité.

2° *Sources bicarbonatées chlorurées* (80 sources) : S est alors largement supérieur à l'unité.

Les résultats ont été représentés sur un graphique obtenu en portant en abscisse la concentration en chlore, et en ordonnée log S.

Sur ce graphique, nous avons représenté les deux courbes théoriques :

C_0 correspond à la force ionique nulle;

C_I correspond à la force ionique 0,1.

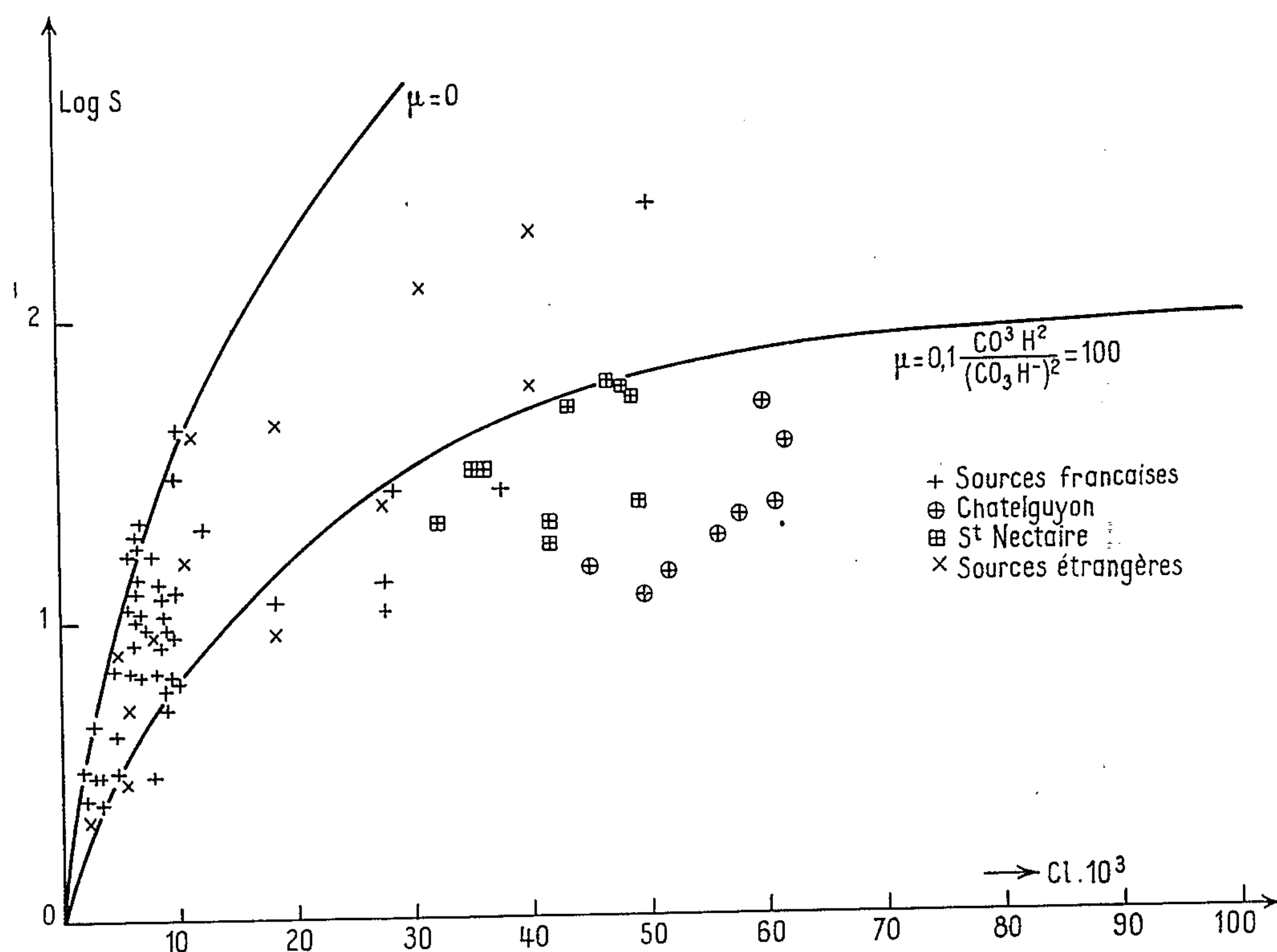
On vérifie que conformément à la théorie :

a. les points expérimentaux sont situés au-dessous de C_0;

b. pour des concentrations en chlore faibles (inférieures à 0,01), les points expérimentaux sont situés entre les deux courbes;

c. pour les teneurs en chlore plus fortes, (correspondant à des forces ioniques élevées), les points expérimentaux sont situés de part et d'autre

de C_1, mais il convient alors de remarquer que ces points correspondent à des teneurs en fer élevées pour lesquelles la saturation n'est probablement pas atteinte.



Conclusions. — Dans les eaux minérales l'équilibre du fer semble bien conditionné par la solubilité du carbonate ferreux avec intervention éventuelle de complexes ferrochlorés.

Par ailleurs, il apparaît d'après diverses observations (²) que, dans les sources possédant une forte proportion de fer complexé, la floculation est beaucoup plus lente. Ce fait peut représenter une certaine importance au point de vue de l'action thérapeutique et, peut-être, conduire à une définition « numérique » de ce qu'il est convenu d'appeler une source ferrugineuse.

(*) Séance du 25 janvier 1965.

(¹) L. ARMAND et Mme L. BLANQUET, *Bull. Acad. Méd.*, 114, 1935, p. 103.

(²) Mme L. BLANQUET, *J. Thérap.*, Paris, 1946, p. 175.

(³) J. DAUPHIN, Mme S. DAUPHIN, Mlle D. CHATONIER et G. ANDRAUD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2751.

(⁴) J. DAUPHIN, Mme S. DAUPHIN, Mlles D. CHATONIER et M.-T. VIALATTE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2754.

(⁵) J. DAUPHIN, Mme S. DAUPHIN et Mlle D. CHATONIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2588.

(⁶) Mme S. DAUPHIN, *Thèse Doct. État Pharmacie*, Clermont-Ferrand, 1964.

(*Laboratoire de Chimie Pharmaceutique, Faculté mixte de Médecine et de Pharmacie,* 92, *boul. Gergovia, Clermont-Ferrand.*)

MÉTÉOROLOGIE. — *Note sur le réchauffement stratosphérique du printemps 1963 au-dessus de l'océan Indien austral et de l'Antarctique oriental.* Note (*) de MM. **Jean Alt**, **Georges Barbé** et **Eugène Reininger**, présentée par M. Jean Coulomb.

Un réchauffement rapide de la stratosphère moyenne a été observé au-dessus des îles Kerguelen pendant l'hiver austral 1963. Ce phénomène, observé également dans d'autres stations, semble avoir été l'une des manifestations préliminaires du grand réchauffement stratosphérique polaire de printemps.

Les radiosondages de température effectués aux îles Kerguelen (Lat. 49° 20 Sud, Long. 70° 13′ Est) en 1963 ont mis en évidence, pendant l'hiver austral, un réchauffement rapide de la stratosphère moyenne : entre le 17 et le 22 août, la température au niveau 50 mb (environ 20 km) s'est en effet élevée de 13°, ce qui dépasse largement l'amplitude des fluctuations habituellement observées à ce niveau. Simultanément on a observé un affaiblissement sensible des vents d'Ouest stratosphériques (5).

Pour examiner si ce phénomène pouvait être considéré comme une manifestation préliminaire du grand réchauffement stratosphérique antarctique de printemps, nous avons étudié les variations des températures stratosphériques sur l'océan Indien austral et l'Antarctique oriental entre le 1er août et le 30 novembre, en utilisant notamment les données figurant sur les microfilms distribués par le Centre international d'Analyse antarctique de Melbourne (3). Par ailleurs, des cartes synoptiques de vents et températures au niveau 50 mb ont été établies pour la période considérée. Bien que ces cartes soient peu sûres en raison de la faible densité du réseau de stations et de la faible altitude relative atteinte par certains sondages, il semble que la suite des événements ait eu lieu de la manière suivante :

a. le réchauffement observé à Kerguelen a été également enregistré à l'île Amsterdam et dans les stations antarctiques côtières de Wilkes et Mirny. Il semble avoir pris naissance au Sud-Ouest de l'Australie et s'être propagé vers l'Ouest, c'est-à-dire en sens inverse des vents existant dans la stratosphère à ce moment;

b. un second réchauffement plus durable et plus important, d'une amplitude d'environ 20°C s'est produit du 2 au 16 septembre dans le secteur de l'île Campbell (53° Sud, 169° Est) et a été ressenti jusqu'en Terre Victoria. Ce phénomène paraît s'être propagé vers l'Est, mais l'absence de stations dans l'océan Pacifique austral n'a pas permis de déterminer sa trajectoire;

c. au cours du mois d'octobre, plusieurs réchauffements temporaires successifs se sont produits au-dessus de l'océan Antarctique au Sud de l'Australie. Ces réchauffements paraissent avoir eu un mouvement méridien en direction du pôle, sans pénétrer toutefois profondément à l'intérieur du contient, à l'exception du dernier d'entre eux qui s'est

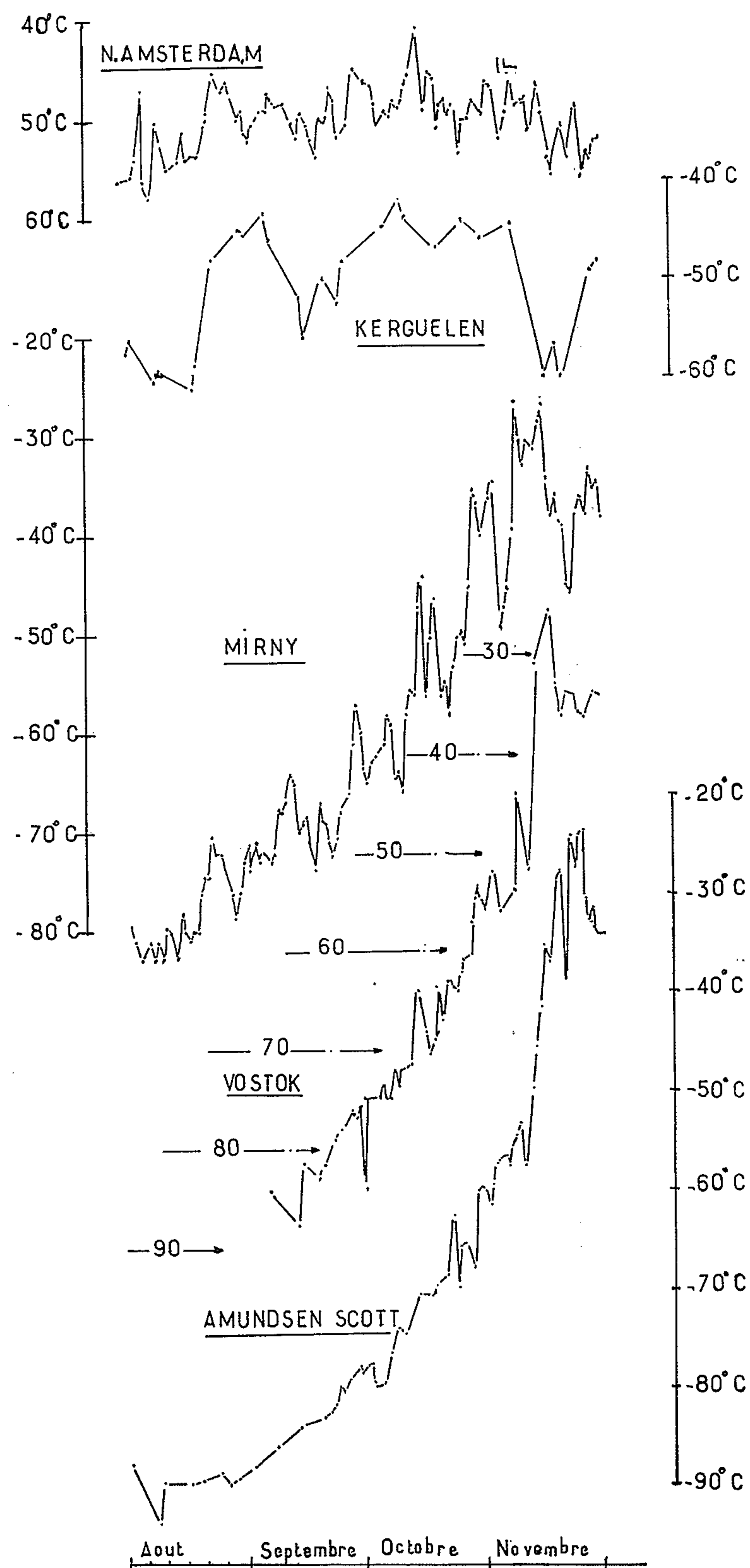


Fig. 1. — Variation de la température du 1er août au 30 novembre 1963.

largement développé et s'est étendu progressivement à tout l'Antarctique au cours du mois de novembre.

La comparaison des courbes de température au niveau 50 mb entre le 1er août et le 30 novembre pour les stations d'Amsterdam-Scott (pôle Sud), Vostok, Mirny, Kerguelen et Amsterdam situées approximativement suivant un axe Nord-Sud, montre que (*fig.* 1) :

— Dans les stations situées à l'intérieur de l'Antarctique (pôle Sud, Vostok), on a enregistré un réchauffement régulier, d'abord lent entre le milieu d'août et le milieu de novembre, puis accéléré au voisinage du 15 novembre (en moyenne 4°C par 24 h).

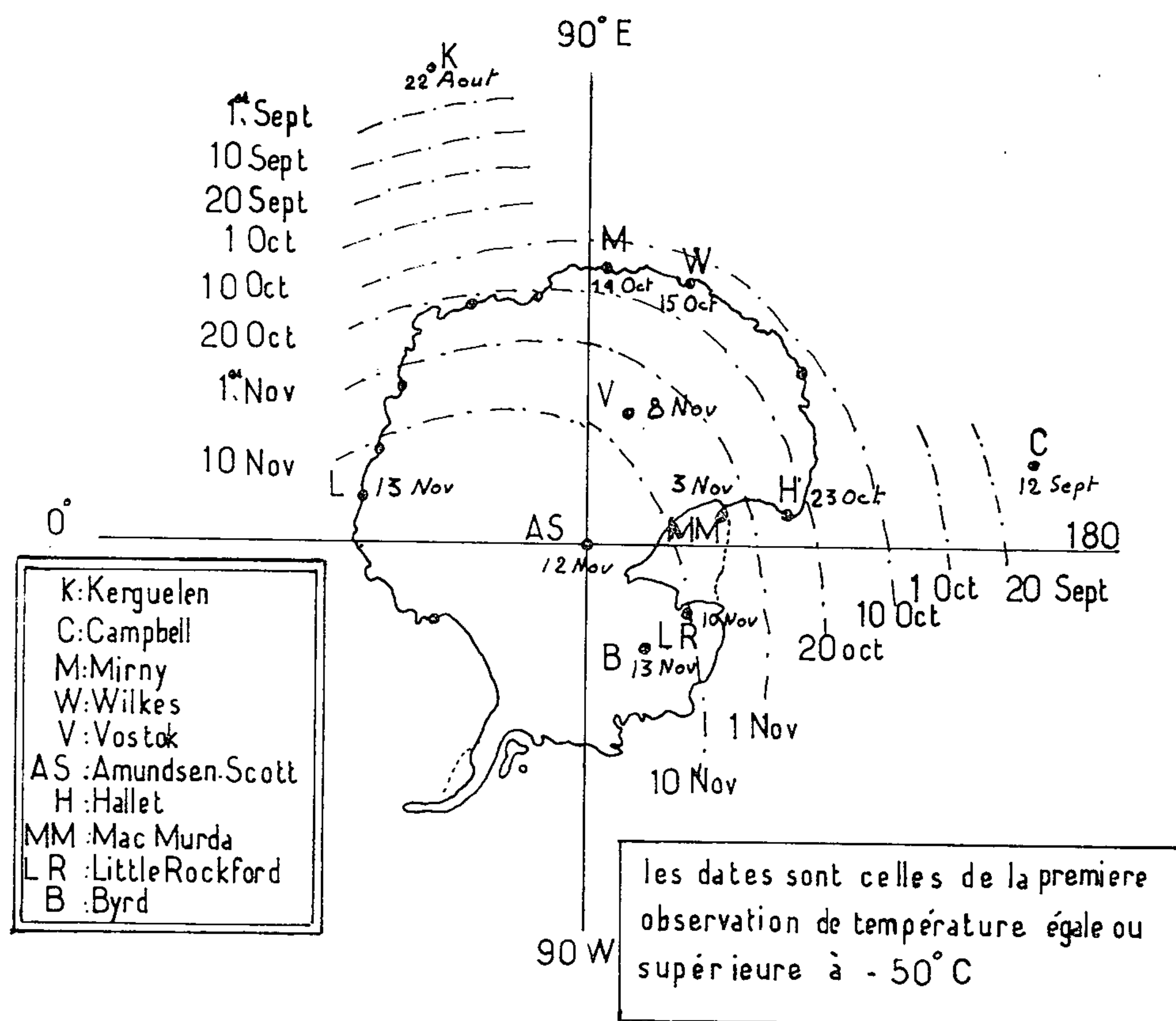


Fig. 2. — Progression du réchauffement stratosphérique de printemps au niveau 50 mb.

— Dans les stations antarctiques côtières telles que Mirny ou Wilkes (la courbe correspondant à Wilkes n'est pas reproduite sur la figure 1), on observe, superposé au réchauffement régulier du type précédent, des fluctuations importantes qui sont le reflet des réchauffements temporaires propres aux latitudes moyennes et dont les premiers se produisent déjà pendant l'hiver austral.

— Dans les stations des latitudes moyennes : Kerguelen ou Campbell (la courbe relative à cette dernière station ne figure pas ici) le réchauffement saisonnier est faible et l'on observe surtout des réchauffements temporaires.

— Enfin, aux latitudes subtropicales on n'observe guère qu'une série de variations irrégulières dont certaines sont la manifestation éloignée des réchauffements stratosphériques temporaires des latitudes moyennes et subpolaires.

Les cartes synoptiques, non reproduites ici, indiquent clairement que le sens de propagation des réchauffements est le plus souvent sans rapport avec la direction des vents stratosphériques ([5]). Les déplacements peuvent être perpendiculaires à ceux-ci ou même s'effectuer à contre courant.

Sur la carte de la figure 2 on a fait figurer les dates correspondant à la première observation au niveau 50 mb de la température — 50°C. On voit qu'en 1963 le réchauffement de printemps a d'abord débuté dans le secteur de la Terre de Wilkes, s'est propagé à travers le continent antarctique et n'est parvenu que plusieurs semaines après dans le secteur de la mer de Weddell. Cette évolution est analogue à celle observée les années précédentes [([2]), ([4])]. Aucune raison valable n'a encore été donnée afin d'expliquer pourquoi le réchauffement stratosphérique final débute dans un secteur privilégié.

En résumé, le réchauffement observé en août 1963 dans la stratosphère au-dessus des Kerguelen paraît avoir été le premier des réchauffements stratosphériques précoces qui se produisent aux latitudes moyennes. Le dernier réchauffement de la série qui s'est développé largement en s'étendant vers le Sud a été responsable de l'accélération brutale de la hausse des températures dans la stratosphère antarctique.

Il est possible que le réchauffement mesuré aux Kerguelen au niveau 50 mb soit du type de ceux déjà décrits par Scherhag dans l'hémisphère Nord ([1]).

(*) Séance du 21 décembre 1964.

([1]) Scherhag, *Met. Abd. Met. und Geoph. d. f. Univ. Berlin*, 11, fasc. 3, 1961.
([2]) H. Phillpot, *I. A. A. C.*, Tech. Rep. n° 3, juin 1964.
([3]) Microfilms de données antarctiques, International Antarctic Analysis Centre, Melbourne.
([4]) J. Alt, *La Météorologie*, n° 57, janvier 1960.
([5]) G. Barbé et E. Reininger, *Contribution à l'étude de la circulation atmosphérique aux îles Kerguelen dans la troposphère et dans la stratosphère moyenne et élevée*, C. R. A. S., 20 juillet 1964.

(*Météorologie Nationale, Établissement d'Études et de Recherches, Service Météorologique Métropolitain, 1, quai Branly, Paris, 7e.*)

BOTANIQUE. — *Sur la germination et le développement de quelques espèces du genre* Rhinanthus *L.* Note (*) de M[lle] **Françoise Bourget**, présentée par M. Roger Heim.

Pour obtenir des germinations de certains *Rhinanthus*, il est nécessaire de soumettre les graines à un rythme de températures basses. La culture de ces plantes, sans hôte, apporte des résultats intéressants, quant à la ramification.

Lors d'une précédente publication, nous avons abordé la question de la germination des graines de *Rhinanthus* L. Les travaux rapportés, alors, concernaient les espèces *minor* Ehrh. et *Burnati* (Chabert) Soo, provenant, presque exclusivement, des Alpes-Maritimes.

Des essais de culture, de ces mêmes espèces, d'échantillons d'origine différente, et d'autres espèces : *Rh. major* Ehrh., *Rh. Alectorolophus* Pollich, *Rh. minor* var. *stenophyllus* (Schur.) Soo, furent effectués parallèlement.

Le problème se posait double pour nous : d'une part, obtenir, en laboratoire assez rapidement, des germinations de *Rhinanthus*, en vue d'études de mitose; d'autre part, cultiver, en jardin expérimental, des populations, en grand nombre, en vue d'études morphologiques et de croisements.

Les travaux de Vallance, sur la germination de ces graines, furent, pour nous, un point de départ, mais, comme nous le verrons, le problème n'est pas encore résolu dans sa totalité.

Les essais, que nous rapportons ici, portent sur des graines récoltées en France durant les étés 1962 et 1963.

La germination. — Au début de l'automne 1962, nous avons effectué les deux séries d'expériences suivantes :

— des semis en boîtes de Pétri : 30 graines par boîte, sur papier filtre humide, entreposées dans un réfrigérateur, à température oscillant entre + 2 et + 5°C (au début d'octobre 1963, nous avons renouvelé ces semis, avec des graines récoltées durant l'été 1963);

— des semis en terre, dans des pots (30 graines par pot), rangés sous châssis, au jardin expérimental de la Faculté des Sciences à Orsay. Le *Rhinanthus* étant une Scrofulariacée hémiparasite, nous avions semé des graines avec hôte (caryopses de Graminées) et des graines sans hôte.

Variations du pour-cent de germination des graines de Rh. minor, *avec les conditions expérimentales et l'origine géographique.*

		% de germination		
		en terre		
Espèces.	Origine	+ hôte.	— hôte.	boîtes de Pétri.
Rhinanthus minor (s. l.)........	Anjou	40	36	35
	Lorraine	–	–	64
	Auvergne	33	20	35
	Alpes-Maritimes	20	12	50

Nous avons reporté, sur le tableau précédent, les résultats obtenus pour *Rhinanthus minor* (s. l.).

Semis en boîtes de Pétri. — Les premières germinations apparurent au bout de huit semaines.

Pour une espèce donnée, telle *Rh. minor* (s. l.), les résultats varient avec la région géographique d'origine. Pour les graines d'Auvergne et d'Anjou, les 3/4 des germinations sont apparues en un mois (après les huit semaines d'attente), le reste s'étalant sur deux ou trois mois.

Il en fut tout autrement pour les graines de *Rh. minor* des Alpes-Maritimes : au bout de quatre mois, 10 % seulement de germinations; toutes les graines semées en 1962, non germées en janvier 1964, furent soumises à une alternance de périodes très froides (— 5°C) et de périodes froides (+ 5°C) : la germination reprit en mars 1964, le total atteint est alors de 50 %. Pour *Rh. Burnati*, les résultats sont identiques à ceux de *Rh. minor* des Alpes maritimes : très peu de germes l'année de l'ensemencement.

Quant à *Rh. Alectorolophus*, les pourcentages obtenus sont très faibles, sinon nuls. Par un traitement analogue à celui appliqué aux deux espèces précédentes, nous n'avons pu obtenir de meilleur résultat. Les graines de *Rh. major*, du Nord de la France, germent à 65 %.

Il existerait, pour l'apparition de la germination, chez le *Rhinanthus*, un facteur froid extrêmement important, puisque, sans exposition préalable des graines à une température inférieure à + 5°C (en milieu humide), la levée de dormance est impossible.

Grâce à ces divers essais, nous croyons avoir pu mettre en évidence que :

— pour certaines populations, l'exposition, durant une période donnée, à une température froide, mais supérieure à 0°C, suffit à déclencher la germination (graines du Nord, de l'Ouest et du Centre de la France).

Cette quantité de froid serait insuffisante à lever la dormance des graines d'autres populations, qu'il faudrait alors exposer à des températures inférieures à 0°C : populations méridionales.

Ainsi, les graines de *Rh. Burnati*, de même que celles de *Rh. minor* des Alpes-Maritimes, ayant passé l'hiver 1961-1962 en terre (moyenne des températures maximale et minimale relevées chaque jour sous abri voisine de — 4°C), ont germé avec un pourcentage voisin de 25, alors que ces mêmes semences, en réfrigérateur à + 2°C, n'ont donné qu'une très faible proportion de germes;

— la quantité de froid, appliquée aux graines, ne serait cependant pas, dans ces cas-là, le facteur déterminant de la germination. Des graines, ensemencées en boîtes de Pétri et stockées dans un réfrigérateur, à — 5°C, n'ont commencé à germer que lorsque les périodes d'exposition au froid furent entrecoupées de périodes d'exposition à des températures plus élevées (+ 5°C).

Semis en jardin expérimental. — Les pourcentages de germination, obtenus dans ces conditions, sont, dans certains cas, en particulier pour les *Rh. Alectorolophus* et *Burnati*, supérieurs aux précédents. L'explication doit en être cherchée dans les conditions de température différentes auxquelles furent soumises les graines.

Pour toutes les populations, les premières germinations apparurent dans les pots où les graines avaient été semées seules. Pour celles semées

avec hôte, la germination subit un retard d'une semaine. Les Graminées formaient, à cette époque, un gazon haut de 6 à 7 cm. La germination ne serait pas favorisée par l'apport d'un hôte au *Rhinanthus*.

LE DÉVELOPPEMENT. — Durant le premier mois de leur développement, cultivés avec ou sans hôte, les *Rhinanthus* croissent d'une manière identique. Des différences commencent, alors, à se manifester : chez les *Rhinanthus* cultivés avec hôte, la tige et les feuilles s'accroissent rapidement : de nouvelles paires de feuilles apparaissent. Pour les *Rhinanthus* cultivés seuls, le développement semble freiné.

Croissance et parasitisme. — Ce changement brusque, observé dans les vitesses de croissance, correspond, vraisemblablement, au moment où les racines du *Rhinanthus* entrent en contact avec celles des Graminées.

Ce phénomène semble, d'ailleurs, étroitement localisé dans le temps. Nous en avons ainsi acquis la certitude : les graines de *Rhinanthus* avaient été semées à raison de 30 par pot. Pour obtenir un développement complet des individus, nous avons dû les repiquer, un par un, dans des pots plus grands, en prenant le maximum de précautions pour briser le minimum de points de contact entre le *Rhinanthus* et son hôte; malgré cela, quelques individus se trouvèrent séparés de leur hôte : nous les avons alors repiqués au contact de racines de Graminées. Dans ce cas, ou le *Rhinanthus* ne reprenait pas et desséchait dans les 24 h, ou il reprenait, mais restait nain, son développement se trouvant comme bloqué à ce stade.

Certains *Rhinanthus* furent laissés en petits pots, sans hôte. Il apparut, par pot, un ou deux individus dont la tige s'accrut plus rapidement que celle des *Rhinanthus* voisins. En les retirant avec soin des pots, nous avons remarqué qu'ils parasitaient les pieds les plus proches. En aucun cas cependant, ils ne sont parvenus à un développement normal. Ce qui semblerait indiquer que le *Rhinanthus* ne serait pas un hôte efficace pour d'autres représentants du même genre.

Floraison et ramification des Rhinanthus cultivés seuls. — Contrairement à ce que Heinricher écrivait, en 1898 : « *Alectorolophus* semble ne jamais pouvoir être cultivé seul jusqu'à floraison », tous les individus que nous avions obtenus dans ces conditions, ont fleuri : une, deux, ou trois fleurs, au maximum, par pied. La germination était apparue début mars, la floraison débuta, pour ces *Rhinanthus*, au mois de mai. Chaque fleur donna quelques graines (4 ou 5, au maximum, par fleur, soit environ le quart de la production d'une fleur de *Rhinanthus* cultivé avec hôte). Nous avons semé ces graines, en octobre 1963, en terre : en 1964, il n'y eut aucune germination. Des graines, obtenues sur des pieds cultivés avec hôte, ont germé en mars 1964.

Enfin, en ce qui concerne la ramification de ces *Rhinanthus*, (en culture sans hôte), nous avons observé le phénomène suivant : aucun individu, quelle que soit son origine, ne s'est jamais ramifié, n'a jamais porté

d'ébauche de ramification, même lorsque il s'agissait d'une plante parasitant un ou plusieurs *Rhinanthus* voisins.

Nous avons d'ailleurs remarqué ce fait, dans la nature : le long d'un chemin, en bordure d'une prairie riche en *Rh. major*, une petite population de ces mêmes plantes ne portant, aucune ramification, et dont la taille, le nombre de fleurs et l'aspect des feuilles étaient en tous points semblables à ceux des *Rhinanthus* cultivés sans hôte : ces *Rhinanthus* étaient, en effet, les seules plantes croissant en cet endroit.

Conclusions. — De ces quelques remarques, il résulte que le besoin de froid, des graines de *Rhinanthus*, pour germer, semble être un phénomène assez complexe, faisant intervenir, d'une part, une certaine quantité de froid, sans laquelle la dormance ne peut être levée; d'autre part, certaines populations seraient sensibles à un rythme de températures froides, sans lequel la germination n'apparaît que d'une manière incomplète.

Il est intéressant de remarquer que les populations requérant ces dernières conditions et, en général, les températures les plus basses, sont d'origine méridionale. Il faudrait y voir un phénomène de compensation à des conditions de milieu très différentes.

La culture expérimentale des *Rhinanthus*, sans hôte, nous a donné des indications qui semblent devoir être retenues pour la diagnose des différentes espèces : le caractère ramifié ou non apparaissant, en effet, en relations étroites avec le parasitisme de ces plantes, doit être utilisé avec précautions.

Si les résultats des expériences relatées en première partie permettent d'obtenir, maintenant, de manière certaine, des germinations de *Rhinanthus*, les observations effectuées sur les cultures sans hôte sont un point de départ pour de nouvelles expériences, en vue de préciser le problème complexe de la ramification de ces plantes.

(*) Séance du 8 février 1965.

(1) F. Bourget, *Remarques sur les conditions de germination et sur les liaisons phytosociologiques des* Rhinanthus minor *Ehrh.* et Burnati (*Chabert*) *Soo.* (*Bull. Soc. bot. Fr.*, 1964) (sous presse).

(2) L. Koch, *Jahrb. wiss. Bot.*, 20, 1899.

(3) R. V. Wettstein, *Denskschr. d. math. nat. Kl. d. K. Akd. Wiss. Wien*, 70, 1900.

(4) P. F. Yeo, *Watsonia*, 5, (4), 1962, p. 224-235.

(*Laboratoire de Biologie végétale S. P. C. N.,*
Faculté des Sciences de l'Université de Paris, Orsay, Seine-et-Oise.)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Métabolisation de la thymidine tritiée dans la radicule de germes de Pois privés de leurs cotylédons.* Note (*) de M. **Bernard Vazart**, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'incorporation de la thymidine tritiée dans la radicule de germes de Pois et la localisation des noyaux marqués dépendent de l'hydratation du germe au moment du traitement. A la germination, un certain nombre de cellules ont déjà synthétisé le DNA nécessaire à leur entrée en division. La durée totale du cycle mitotique varie dans des proportions notables.

Dans le but d'obtenir un DNA de Pois marqué au tritium, afin de suivre son incorporation dans les cellules de ce même végétal, nous avons été amené à préciser les conditions de métabolisation de la thymidine tritiée, actuellement reconnue comme précurseur spécifique du DNA, dans des germes de Pois préalablement privés de leurs cotylédons.

Lorsque ces germes, extraits de graines sèches, sont placés sur un milieu nutritif, ils se réhydratent rapidement : au bout des huit premières heures, au cours desquelles le matériel végétal paraît absorber le liquide nourricier par simple imbibition, les germes triplent leur poids initial, le maximum d'absorption étant enregistré dès la première heure. Ensuite, l'augmentation de poids se poursuit proportionnellement au logarithme du temps et paraît en relation avec l'activité cellulaire proprement dite; 24 h après le début du traitement, le poids des germes a quintuplé et l'observation cytologique révèle la présence de nombreuses mitoses dans le méristème de la radicule.

Le moment exact auquel apparaissent les premières mitoses varie quelque peu selon les germes et dépend évidemment de la température à laquelle ils sont soumis. Lorsque le traitement est effectué à la température de 24°C, les divers stades de la mitose peuvent déjà être observés 16 h après le début de l'imbibition. Ils se distribuent de façon quelconque dans le méristème et affectent bien souvent des cellules dont l'aspect cytologique montre qu'elles ne sont pas encore complètement réhydratées.

Lorsqu'au cours des premières 24 h, de la thymidine tritiée est ajoutée au milieu de culture, sa métabolisation ainsi que la localisation de la radioactivité dépendent principalement de l'état d'hydratation des cellules au moment du traitement.

Nous avons employé des préparations de thymidine-méthyle ^3H de haute activité spécifique et avons procédé à deux essais avec des échantillons présentant respectivement une activité spécifique de 3,5 et de 4 Ci/mM. Les solutions utilisées consistent en un liquide de Knop au demi, additionné de 3 % de glucose, et renferment 10 μCi de thymidine tritiée par millilitre. Les temps d'incubation varient de 15 mn à 24 h.

Les germes excisés le jour qui précède le traitement sont placés immédiatement au contact de la solution de thymidine, ou bien traités après réhydratation sur un milieu nutritif de même composition, mais dépourvu de thymidine tritiée, pendant 8 ou 16 h.

Dans le premier cas, l'examen des germes âgés de 24 h et traités selon des temps variés par la solution tritiée montre que 8 h d'incubation sont nécessaires pour qu'on obtienne des résultats homogènes dans les germes d'une même série. Les noyaux marqués ne sont pas nombreux (*fig.* 1). On les observe de préférence dans les assises profondes de la région corticale. Sur une coupe longitudinale axiale, on n'en compte guère plus de 3 ou 4 à proximité de l'apex, tandis que leur nombre va croissant à mesure qu'on se dirige vers l'hypocotyle, les noyaux les plus chargés en traces étant situés au voisinage du procambium, à plus de 1,5 mm de l'apex (*fig.* 2).

Des périodes d'incubation plus longues permettent d'obtenir un marquage plus important, quoique toujours dispersé; avec des temps plus courts, les résultats varient suivant les germes, on ne décèle aucune radioactivité dans certains d'entre eux.

Lorsque ces germes ont subi une imbibition préalable de 8 ou de 16 h, 15 mn d'incubation suffisent pour que la thymidine soit incorporée dans un nombre appréciable de noyaux.

Dans la série 8 h d'hydratation préalable (*fig.* 6, 7 et 8), les noyaux marqués sont distribués aussi bien dans la région corticale que dans la région médullaire ou dans la zone procambiale. On remarque également quelques noyaux marqués répartis de façon éparse dans la coiffe. L'intensité de la métabolisation, indiquée par le nombre de noyaux présentant des traces, ainsi que par le nombre de traces par noyau, dans une même coupe, est moins élevée toutefois dans la zone apicale qu'à l'opposé, au voisinage de l'hypocotyle (comparaison des figures 6 et 7).

Dans la série 16 h d'hydratation préalable (*pl.* II), le marquage est moins dispersé. L'incorporation de la thymidine est la plus intense dans

EXPLICATION DES FIGURES.

Coupes longitudinales de radicules de germes de Pois,
fixées 24 h après le début de l'imbibition (excepté *fig.* 16).

Planche I.

Fig. 1. (G × 600) et Fig. 2 (G × 1500). — 8 h de thymidine tritiée au début du traitement; région corticale à 0,5 mm (*fig.* 1) et à 2 mm (*fig.* 2) de l'apex.

Fig. 3 et 5 (G × 600). — 24 h de thymidine tritiée; région apicale (*fig.* 5) et région médullaire à 1 mm de l'apex (*fig.* 3).

Fig. 4 (G × 600). — Germe immature; 8 h de thymidine tritiée; région corticale, proche du procambium à 1 mm de l'apex.

Fig. 6, 7 et 8 (G × 600). — Germes ayant subi 8 h d'imbibition préalable : 4 h de thymidine tritiée; région corticale peu éloignée de l'apex (*fig.* 6) et proche de l'apex (*fig.* 7); 8 h de thymidine tritiée; région corticale différenciée à 2 mm de l'apex (*fig.* 8).

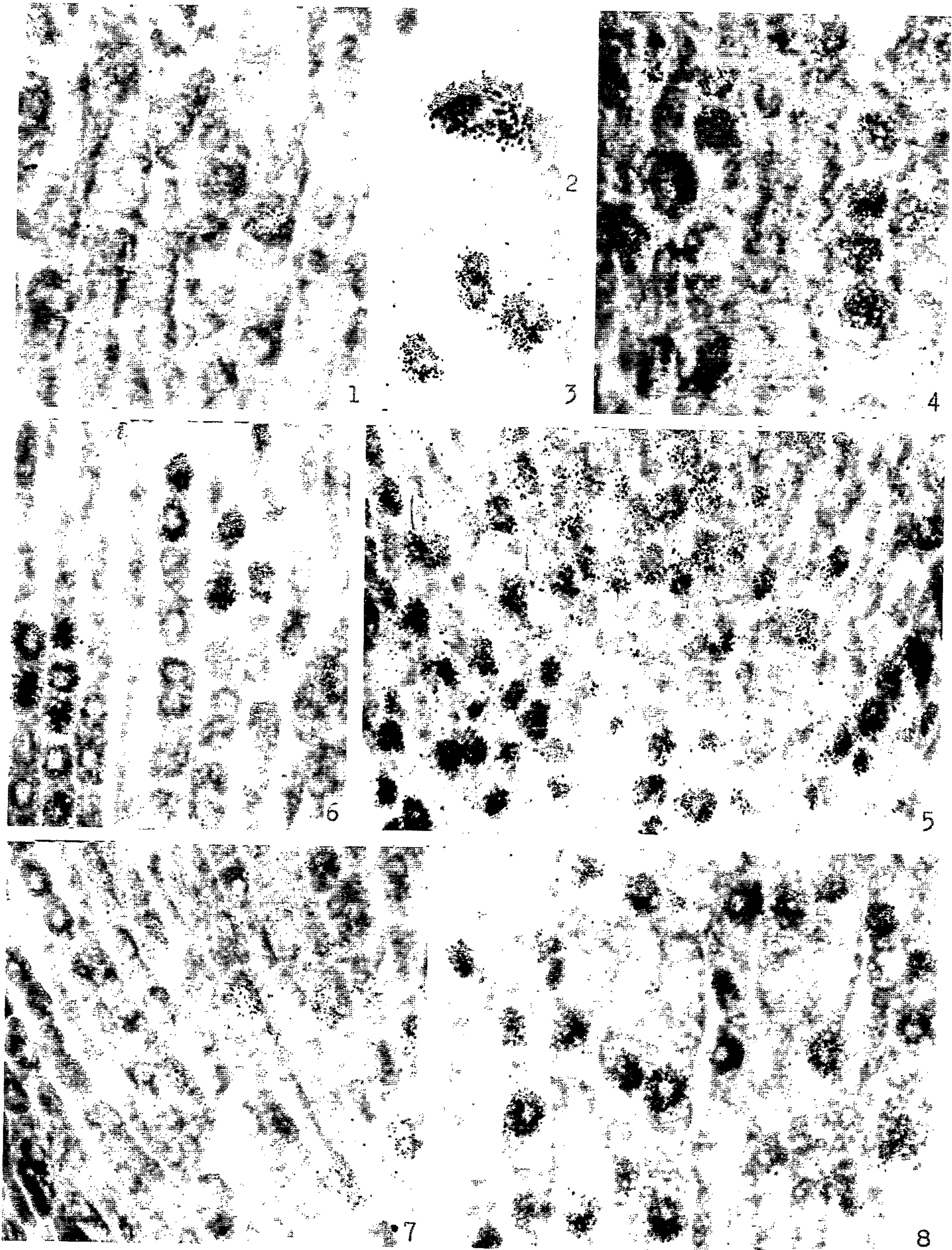
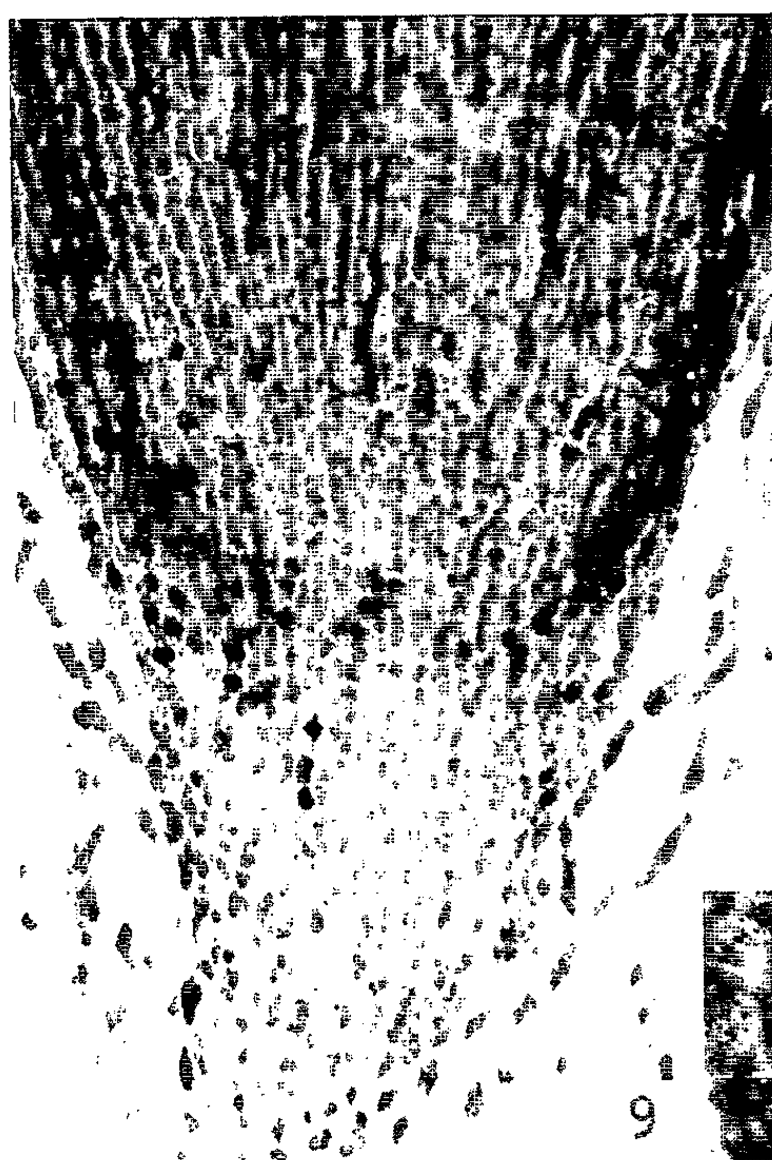
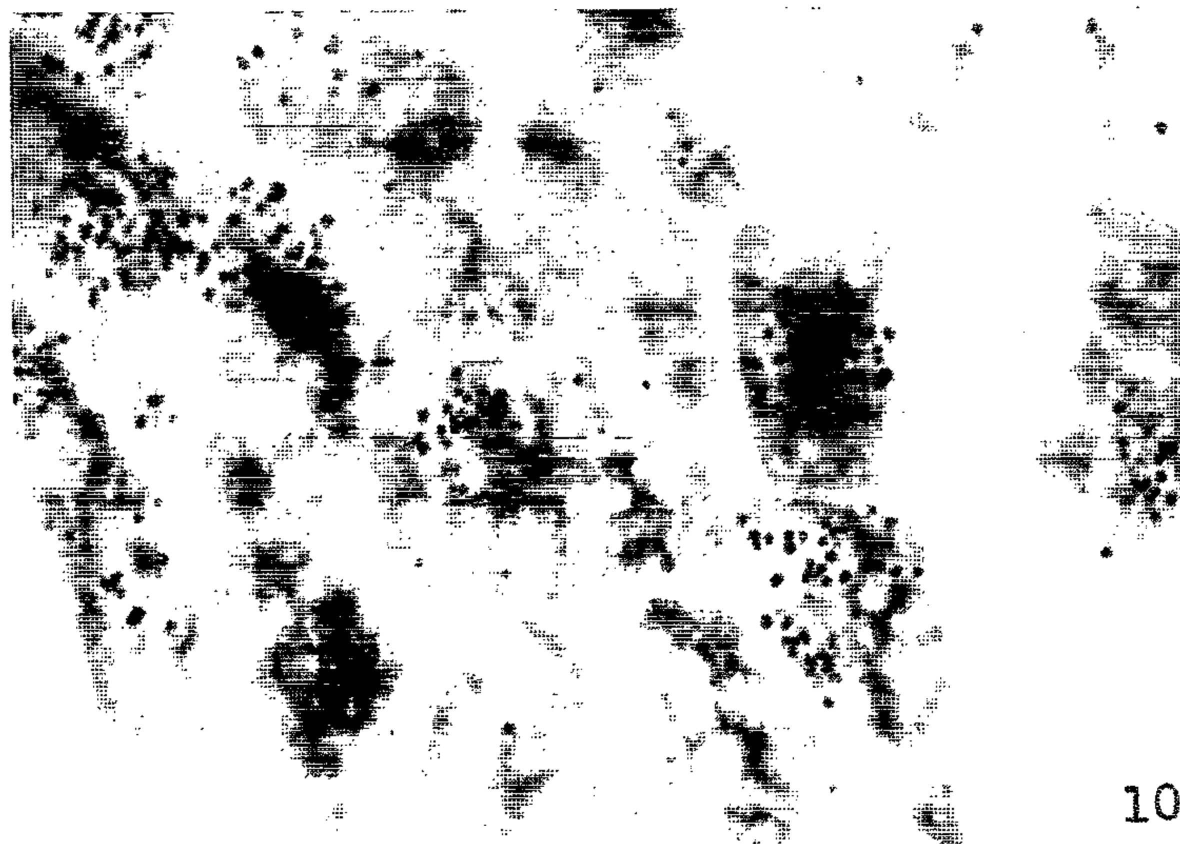
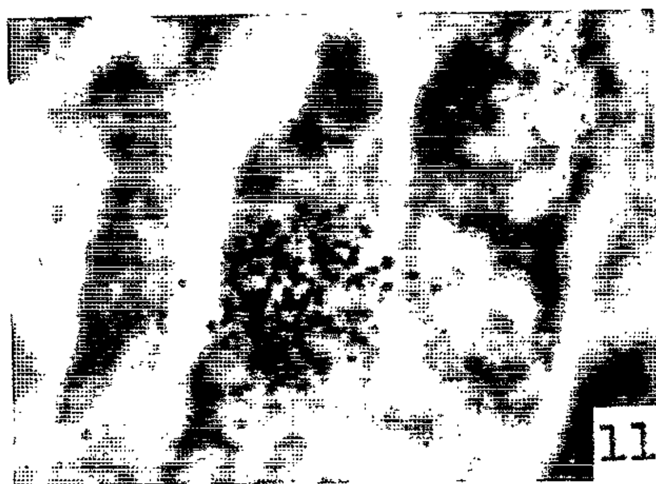

1
2
3
4
6
5
7
8

Planche II.







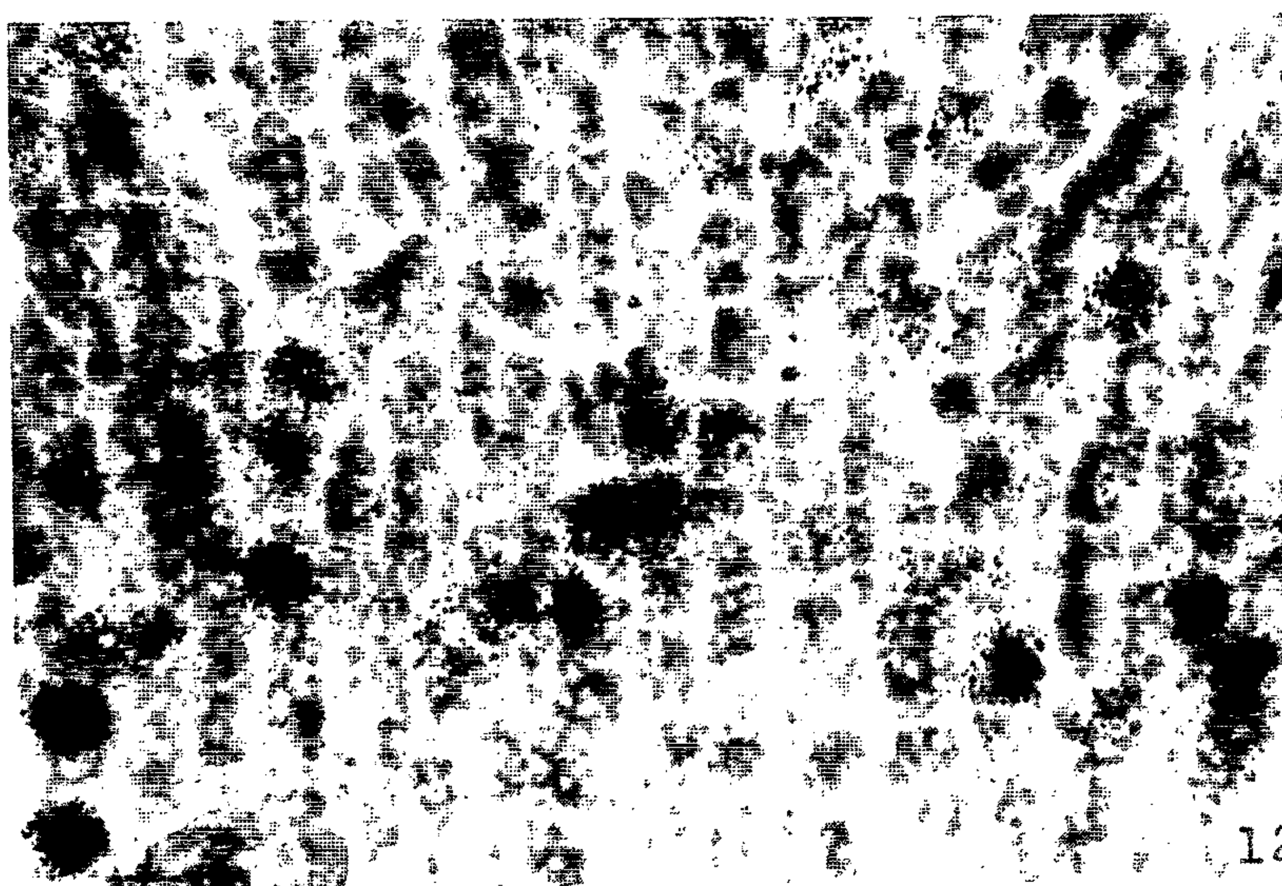










Planche II.

Germes ayant subi 16 h d'imbibition préalable.

Fig. 9 (G × 150) et Fig. 12 (G × 600). — 165 mn de thymidine tritiée; localisation des noyaux marqués, principalement dans les assises corticales externes (*fig.* 9); région limitrophe des assises corticales externes et de la coiffe (*fig.* 12, agrandissement de la figure précédente).

Fig. 10, 11, 13, 14, 15 (G × 1500) et Fig. 16 (G × 600). — 15 mn de thymidine tritiée; région proche de la coiffe (*fig.* 10); cellule de la coiffe (*fig.* 11); assises corticales externes, peu éloignées de l'apex (*fig.* 13 et 14); région corticale différenciée, à 2 mm de l'apex (*fig.* 15); germe âgé de 16 h 15 mn, région corticale, assises externes (*fig.* 16).

les deux ou trois assises corticales externes (*fig.* 9). Mais on trouve aussi des noyaux marqués dans la zone procambiale et dans la zone médullaire, ainsi que dans la coiffe (*fig.* 11). En outre, à l'inverse de ce qu'on observe dans les séries précédentes, le marquage s'accentue à mesure qu'on va vers l'apex de la radicule (comparaison des figures 10, 11, 14 et 15), si bien que les noyaux les plus chargés en traces sont ceux des assises corticales limitrophes de la coiffe et du plateau cellulaire qui surplombe la columelle (*fig.* 9 et 12).

Dans toutes les séries d'expériences, pour des germes fixés 24 h après le début de la mise en germination, le degré de métabolisation est en relation avec le temps d'incubation. Un dénombrement a montré que, lorsque les germes ont subi 8 h d'imbibition préalable, près de 40 % des noyaux de la région corticale ont incorporé la thymidine après 4 h d'incubation et près de 55 % après 8 h. Chez des germes traités pendant 24 h, plus de 80 % des noyaux présentent des traces (*fig.* 3, 5, 6 et 8).

Dans tous les cas, même pour des temps d'incubation de 15 mn, on trouve, dans des germes âgés de 24 h, des mitoses marquées dont les stades s'échelonnent de la prophase à la fin de la télophase (*fig.* 13). On constate également la présence de mitoses non marquées, même avec les temps d'incubation les plus longs, c'est-à-dire chez les germes traités pendant 24 h par la solution tritiée.

Ces observations appellent les remarques suivantes :

1. Avant la réhydratation, un nombre appréciable de cellules ont déjà effectué la synthèse de DNA nécessaire pour leur entrée en division. Tel est le cas, en particulier, de la plupart de celles qu'on observe en mitose 16 h après le début de l'imbibition et parmi lesquelles quelques-unes seulement ont incorporé la thymidine tritiée, même dans les séries où cette thymidine leur a été offerte de façon consécutive pendant les 16 h; 24 h après le début de l'imbibition, on observe encore des stades de divisions non marquées dans toutes les séries. Ces cellules ont probablement effectué leur synthèse de DNA au cours de la maturation de la graine. Nous avons pu en avoir la confirmation grâce à des essais d'incorporation de thymidine pratiquée sur des germes immatures (*fig.* 4).

Au cours de cette période, de nombreux noyaux de la radicule métabolisent activement la thymidine, même lorsqu'ils ont amorçé leur déshydratation. Néanmoins, les divisions sont rares et aucune ne montre de traces. La synthèse de DNA se réalise, mais l'activité mitotique paraît arrêtée. On doit ajouter que la radicule se montre particulièrement sensible à l'action nocive des radiations.

2. L'analyse des résultats obtenus dans certaines séries (par exemple avec les séquences : 16 h d'imbibition, 15 mn d'incubation, 8 h de report dans le milieu initial) indique que des cellules ont la possibilité de synthétiser leur DNA et d'effectuer leur division dans un laps de temps de 8 h 15 mn. En effet, des radicules fixées 8 h après la fin d'un traitement de 15 mn de thymidine tritiée montrent tous les stades de la mitose, y compris des télophases et des cellules sœurs marquées. Ceci n'est pas en contradiction avec le temps de 12 h établi précédemment par Van'T Hof [1] pour la durée totale du cycle mitotique de racines principales de Pois.

3. La durée du cycle mitotique varie selon les cellules, ainsi d'ailleurs que l'avait déjà fait remarquer Clowes [2], à propos du méristème radiculaire de *Zea Mays*. Nous pouvons même préciser que la variation de durée intéresse à coup sûr la période s'étendant depuis la fin de la synthèse de DNA jusqu'à la mitose proprement dite, puisque des germes fixés au bout de 24 h et traités pendant 15 mn présentent toujours des stades de divisions marquées, que la thymidine leur ait été fournie 24, 16 ou 8 h au préalable.

(*) Séance du 8 février 1965.

(1) *Cytologia*, 28, 1963, p. 30-35.
(2) *J. Exper. Bot.*, 1961, p. 283-293.

(*Collège Scientifique Universitaire, rue Saint-Leu, Amiens, Somme et Services Scientifiques Centraux*, 72, *route d'Aulnay, Bondy, Seine.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Aspects nucléaires dans les cellules de l'assise cambiale.* Note (*) de MM. **Maurice Hocquette** et **Bernard Brunin**, présentée par M. Roger Heim.

Dans la racine du *Ranunculus repens* L. l'assise génératrice cambiale est toujours formée de petites cellules disposées en deux arcs de cercle supra-ligneux et infra-libériens. Les noyaux quelquefois en mitose sont le plus souvent en interphase. Ils sont caractérisés par une petite taille 3,7 à 5,5 μ, un nucléole volumineux, un assemblage serré de filaments marqué de granulations nodales et de deux ou trois chromocentres. Les noyaux quiescents des cellules voisines, en revanche, plus gros (9 à 10 μ), ont l'aspect eu-réticulé classique : un réseau dense, à petites mailles et à travées ténues qui s'épaississent aux intersections en granulations nodales ou même en empâtements.

Chez l'*Helianthus annuus* L. le noyau est de type réticulé. Son réseau chromatique est plus lâche que dans un noyau eu-réticulé, les nœuds sont fortement épaissis en chromocentres. La différence entre le noyau quiescent et le noyau interphasique tient au volume (respectivement 10 et 8 μ de diamètre), au diamètre du nucléole (4 et 3 μ), à la présence de chromocentres dans l'un, à leur absence dans l'autre. C'est l'aspect quiescent que montre le noyau des cellules qui, alors que le protoxylème est apparu aux deux pôles opposés du cylindre central, donneront l'assise cambiale après que leurs noyaux furent progressivement devenus interphasiques.

Pour les noyaux à eu-chromocentres, la distinction entre la structure quiescente et interphasique est plus délicate que pour les noyaux eu-réticulés. Cependant, il ne fait pas de doute que l'activité de l'assise cambiale dans la racine du *Ricinus communis* L. et de *Phaseolus vulgaris* L. se manifeste d'abord par le passage de la structure quiescente à la structure interphasique : disparition d'un réticulum lâche, faiblement colorable, et augmentation du nombre des amas chromatiques.

Ainsi, la caryologie confirme les données anatomiques. L'assise génératrice cambiale provient — ce serait le mode habituel — de cellules procambiales qui ont persisté au milieu d'éléments qui devenaient adultes. Le méristème secondaire libéro-ligneux peut naître aussi, et dans des cas exceptionnels notamment pour le « soleil » et le ricin (Kostytchew), aux dépens de cellules parenchymateuses différenciées.

La structure du noyau des cellules qui sont à l'origine du cambium montre une différence nette : aspect interphasique pour la première, quiescent pour le second.

Dans les jeunes racines d'*Helianthus tuberosus* L. les caractères nucléaires sont semblables à ceux décrits dans les cellules du « soleil » : un réseau régulier à granulations nodales presque sphériques et un seul nucléole

pour les noyaux interphasiques, un réseau plus dense, à travées plus épaisses, d'épais chromocentres, un à sept nucléoles volumineux pour les noyaux quiescents. Cette dernière structure peut être observée dans les cellules péricycliques qui subsistent aux pôles externes des faisceaux ligneux (les autres cellules du péricycle s'étant incorporées au parenchyme cortical) et qui sont à l'origine de l'arc externe de l'assise génératrice. Les autres parties de l'assise (entre les faisceaux de phloème et de xylème et dans la région sous-libérienne) ont des cellules qui montrent exclusivement des noyaux interphasiques.

L'assise cambiale tirant son origine ou de cellules embryonnaires qui ont gardé leurs caractères au milieu de cellules différenciées ou de cellules adultes, l'influence persistante d'auxines dans le premier cas, son absence puis sa réapparition dans le second, pourraient expliquer les structures nucléaires comme on a pu le démontrer dans des Notes précédentes [1].

Il est plus difficile d'interpréter d'une part l'origine mixte (cellules embryonnaires et cellules adultes), au même niveau des organes, de l'assise cambiale avec des secteurs constitutifs aussi actifs l'un que l'autre, dans les jeunes racines d'*Helianthus tuberosus*, d'autre part la persistance chez les Ranales de cellules embryonnaires pré-génératrices d'une assise qui est presque inactive.

(*) Séance du 8 février 1965.

(1) M. Hocquette, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1697 et 3030.

(Institut de Botanique de la Faculté des Sciences de Lille.)

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Homologies foliaires et florales chez l'*Impatiens Balsamina L. *Recherches préliminaires.* Note (*) de Mme **Liliane Simon-Moinet**, présentée par M. René Souèges.

L'identité morphologique, observée entre les feuilles végétatives et les sépales de la Balsamine des Jardins, permet d'établir une relation entre les nectaires limbaires de la feuille végétative et les glandes terminales de l'éperon nectarifère du sépale postérieur médian.

Chez une variété horticole de l'*Impatiens Balsamina* L. (Buisson fleuri varié) l'axe végétatif est terminé par une énorme fleur double qui ne présente pas de calice morphologiquement différencié, mais une succession de formes de transition entre feuilles végétatives et sépales. Nous avons suivi la vascularisation de ces pièces après éclaircissement selon la méthode préconisée par Bersier et Bocquet ([1]).

La feuille végétative normale, simple, à nervation pennée, présente un limbe lancéolé, acuminé, muni sur ses marges de nombreuses dents glanduleuses (*fig.* 1). La base atténuée de ce limbe porte en outre trois à six nectaires capités et plus ou moins courbés (la courbure du pédoncule oriente la tête glanduleuse vers la face abaxiale de la feuille). Les nervures 2 et 2′, se détachant précocement de la nervure médiane principale 1 sous la cicatrice foliaire, irriguent les glandes nectarifères basales et les trois à sept indentations limbaires suivantes, soit directement, soit par l'intermédiaire de ramifications tertiaires et quaternaires. Les nervures secondaires 3 et 3′ qui irriguent les deux à quatre dents marginales suivantes s'individualisent au niveau des premières indentations de la feuille.

Le limbe foliaire représenté sur la figure 2 porte sur sa face adaxiale, au voisinage de la nervure principale, une glande surnuméraire *gs* allongée, dont l'aspect rappelle celui des glandes marginales basales; les nervures 3 et 3′ s'individualisent plus précocement que dans le type normal; elles constituent, avec les nervures 2 et 2′, deux troncs communs situés de part et d'autre de la nervure médiane; la glande *gs* reçoit les ramifications des nervures 1 et 3.

Les pièces suivantes ont été prélevées immédiatement sous la corolle de la fleur terminale.

Figure 3. — Feuille dont le limbe est réduit; la diminution du nombre des indentations et des glandes limbaires est accompagnée d'une diminution du nombre de nervures secondaires; la nervure 1 est courbe; la lame foliaire, asymétrique et concave, porte sur sa face adaxiale une glande surnuméraire innervée par la nervure secondaire 3′.

Figure 4 : La marge droite de cette pièce est dépourvue de la glandularisation marginale caractéristique; devenue sépaloïde, elle est parcourue

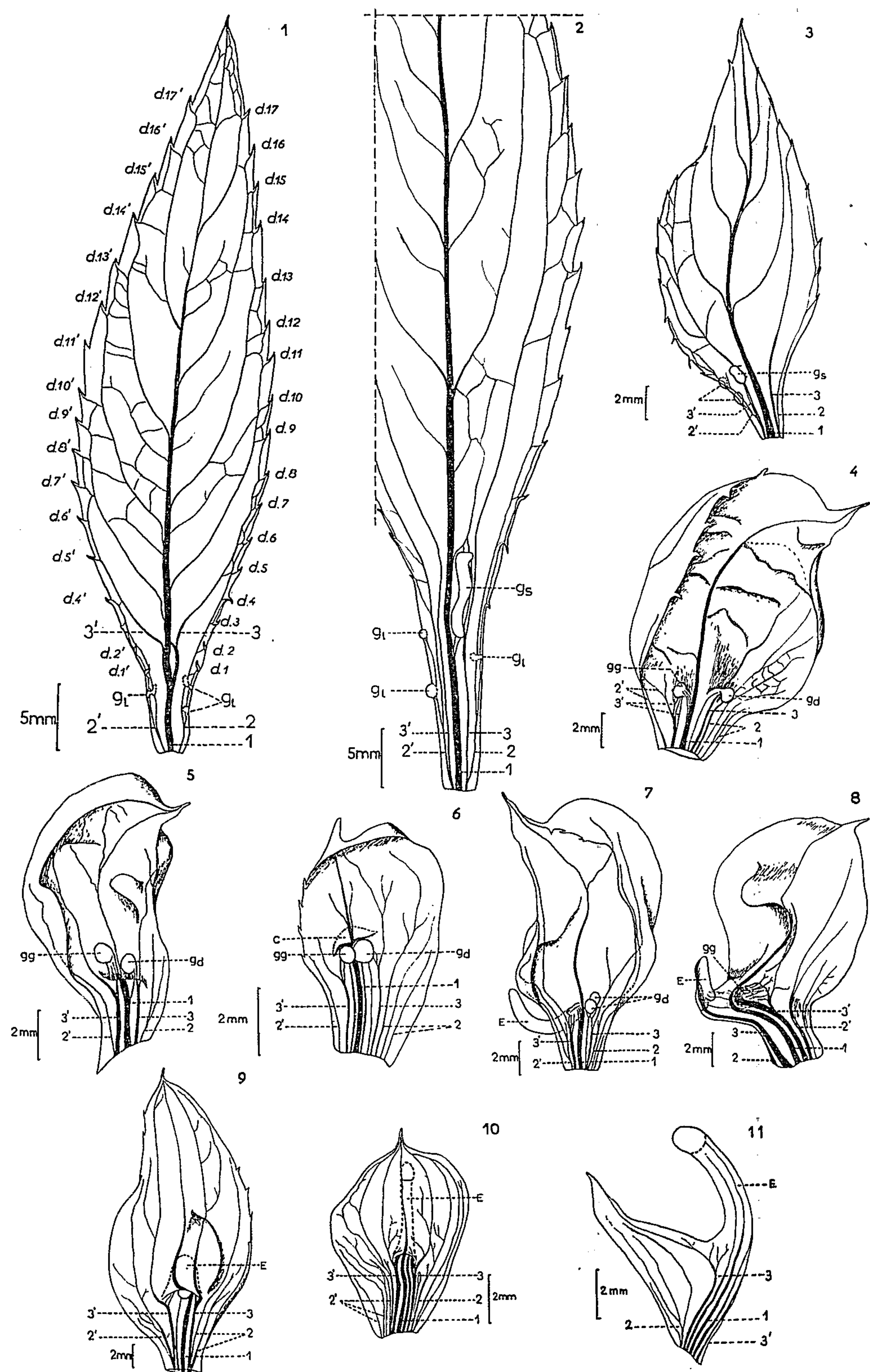


Fig. 1 à 11.

par la nervure 2 et ses ramifications réunies par des anastomoses transversales. La nervation devient plus ou moins « parallèle » dans l'onglet. Le limbe dissymétrique, concave, gaufré, porte deux glandes nectarifères pédonculées *gg* et *gd*; la glande *gd* reçoit la nervure 3 et un petit faisceau conducteur; la glande *gg* est innervée par les ramifications de 1 et 3'. Le tronc commun vasculaire, constitué par 2' et 3', tend à se scinder en deux nervures « parallèles » de même que sur la partie droite de l'onglet.

Figure 5 : L'indentation marginale est disparue; la surface foliaire est déprimée dorsalement et les pédoncules des glandes se trouvent, par conséquent, insérés au fond de la dépression.

Figure 6 : L'invagination du limbe est plus prononcée et l'on aperçoit par transparence le capuchon en voie de formation; la vascularisation du capuchon et des glandes est assurée par les nervures 1, 3, 3' et leurs ramifications (remarquons que les petits faisceaux conducteurs situés de part et d'autre de la nervure médiane sont issus, soit de son dédoublement, soit de celui des nervures 3 et 3').

Figure 7 : La partie gauche du limbe possède un éperon nectarifère abaxial; la glande dédoublée de la partie droite demeure en position adaxiale.

Les figures qui suivent représentent des sépales presque parfaits.

Figure 8 : L'éperon abrite deux glandes nectarifères, l'une terminale reçoit les ramifications de 1, 2 et 3, l'autre, logée dans une boursouflure basale de cet éperon, est irriguée par les nervures 1 et 3'.

Figure 9 : L'éperon nectarifère est typique mais n'a pas atteint sa taille normale; sa vascularisation, de même que celle de l'éperon normal de la fleur simple (*fig.* 10), est assurée par la nervure principale 1 qui se poursuit dans le limbe, et par les ramifications latérales des nervures 3 et 3' bifurquées dans la partie supérieure de l'onglet; la branche externe de chaque fourche irrigue le limbe de part et d'autre de la nervure médiane. Les nervures 2 et 2', qui ne semblent intervenir que rarement dans l'inner-

LÉGENDES DES FIGURES

Fig. 1. — Feuille végétative normale, face adaxiale. gl, glande nectarifère de type pétiolaire; 1, nervure médaine; 2'-3', nervures secondaires gauches; 2-3, nervures secondaires droites; d. 1 à d. 17, dents glanduleuses marginales droites; d. 1' à d. 17', dents glanduleuses marginales gauches. Les traits en pointillé correspondent à des organes situés en arrière du dessin.

Fig. 2. — Feuille végétative portant une glande limbaire surnuméraire *gs*.

Fig. 3. — Une seule glande surnuméraire.

Fig. 4. — Deux glandes adaxiales *gd* et *gg*.

Fig. 5. — Pièce déprimée dorsalement.

Fig. 6. — Un capuchon adaxial s'individualise C.

Fig. 7. — L'éperon E est nettement différencié, une glande adaxiale *gd* subsiste.

Fig. 8 et 9. — Sépales à éperon nectarifère imparfait.

Fig. 10 et 11. — Sépales typiques vus par la face adaxiale et de profil.

vation de l'éperon, se dédoublent en de nombreuses nervures « parallèles » irriguant les marges limbaires. L'ensemble du réseau vasculaire est coapté dans le mucron du sépale.

Ces observations permettent d'homologuer les pièces foliaires et florales (sépales) de l'*Impatiens Balsamina*. De nombreux auteurs ont déjà mis en évidence de semblables faits chez diverses plantes appartenant à des groupes systématiques différents; nous citerons seulement les plus récents [M. Astié (2), Guedes (3)]. Cette étude morphologique souligne en outre l'antagonisme qui existe, dans la fleur de cette variété de Balsamine, entre le développement des glandes marginales foliaires et celui des glandes florales (sépales) : les dents glanduleuses et les nectaires marginaux limbaires (glandes de type pétiolaire de Schnell) disparaissent progressivement, et corrélativement, des glandes ventrales se développent, entraînées au fond de l'éperon par la dépression dorsale du limbe. Ces faits d'observation, et les résultats obtenus par Cl. Coquen (4) chez l'*Euphorbia marginata* Pursh., confirment l'hypothèse de Schnell et Cusset (5) selon laquelle « le parallélisme entre la taille des glandes et le développement du limbe serait non l'expression d'une relation causale, mais la traduction d'un même processus morphogénétique, influençant parallèlement ces deux phénomènes ».

(*) Séance du 8 février 1965.

(1) J. D. Bersier et G. Bocquet, *Arch. Sc. Genève*, 13, 1960, p. 555.

(2) M. Astie, *Tératologie spontanée et expérimentale. Exemples. Application à l'étude de quelques problèmes de Biologie végétale* (*Thèse Doctorat ès sciences*). (*Ann. Sc. nat. Bot.*, 2, 1962, p. 619-844).

(3) M. Guedes, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4350.

(4) Cl. Coquen, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1311 et *Variations morphologiques induites expérimentalement dans les appareils végétatif et reproducteur de l'*Euphorbia marginata *Pursh.* (*Dipl. Sc. nat.*, Nantes, 1964, 64 pages, dact.).

(5) R. Schnell et G. Cusset, *Bull. Jar. Bot. État*, Bruxelles, 33, 1963, p. 525-530.

(Laboratoire de Tératologie végétale de la Faculté des Sciences de Nantes.)

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Recherches sur l'origine de la cupule chez le* Castanea sativa. *Étude des plus jeunes stades.* Note (*) de

Mme **Madeleine Codaccioni**, présentée par M. Lucien Plantefol.

La cupule du *Castanea sativa* est due à la prolifération de quatre méristèmes cupulaires formés à partir des flancs des deux méristèmes floraux d'ordre 2 de la même façon que des fleurs d'ordre 3.

Historique. — L'origine de la cupule chez les Cupulifères a fait l'objet d'hypothèses variées. Dès 1876 Baillon [1] ainsi qu'Eichler [2], puis Lubbock [3] ont assimilé les quatre valves de la bogue du *Castanea* aux bractées des fleurs d'ordre 2 de cette cyme très contractée. Pauchet en 1909 [4] conclut de ses observations que la bogue est formée par les bractées des fleurs d'ordre 2 et par les huit stipules correspondantes. Plus récemment, en 1961, Raud [5] a repris l'étude anatomique de la bogue et conclu à son origine axiale qu'il ne précise guère. La cupule est-elle de nature bractéale stipulaire, axiale ou autre ? Il est clair que ni l'anatomie ni la morphologie n'ont pu isolément répondre à cette question. Peut-être l'ontogénie, avec le soutien des deux autres disciplines, pourra-t-elle fournir une réponse valable.

Recherches personnelles. — Commencée depuis plusieurs années, l'étude ontogénique des formations cupulaires a été entravée par des difficultés d'ordre *matériel*, en ce qui concerne l'obtention des très jeunes stades des cymes femelles, d'ordre *technique*, car les tissus sont riches en oxalate et tannins, et surtout des difficultés d'*interprétation* dues à la contraction des cymes formant glomérules, à leur insertion oblique et en hauteur sur la hampe d'inflorescence, ce qui ne permet pas de tirer profit des coupes transversales; la détermination précise des plans propices à l'observation des plus jeunes stades est de ce fait très délicate. Voici, rapidement exposées, les observations faites sur les différents plans de coupes longitudinales étudiés à propos de cymes mâles et femelles, au cours de leur ontogenèse.

Le plan bractéal α est axial de la hampe d'inflorescence et de la bractée B_1 (*fig.* 1). Dans ce plan, aucune trace de méristème cupulaire n'est décelable au cours des premiers stades de la formation de la cyme (*photo* 1). La fleur F_1 médiane est la seule visible, son organogenèse se poursuit sans qu'aucun bombement méristématique précurseur d'une cupule ne se forme.

Le plan interbractéal β, perpendiculaire au précédent, contient les trois fleurs de la cyme femelle. Comme le montre la figure 1, ces fleurs ne sont pas alignées et il n'est pas possible de les couper axialement toutes les trois en même temps; néanmoins dans les jeunes stades leur alignement est à peu près réalisé. Elles ont pour origine un seul méristème (photo 2) dont les flancs subissent des mitoses provoquant la surrection de

bombements latéraux qui produisent le primordium d'une bractée B_2 et un méristème qui deviendra la fleur F_2 (*photos* 3 et 4).

Dans ce plan comme dans le précédent, il n'y a pas trace de méristème cupulaire, celui-ci ne prend naissance ni dans le plan bractéal, ni dans le plan interbractéal — [à la base des fleurs F_1 ou F_2 on discerne bien parfois une zone où les cloisonnements anticlines sont nombreux, mais c'est seulement le bord d'un méristème cupulaire; l'axe de celui-ci est dans un autre plan].

Dans les cymes mâles la mise en place des fleurs F_1 et F_2 se fait de la même façon et le processus se répète pour la formation des fleurs F_3, à partir des flancs du méristème initial de la fleur F_2, dans un plan γ passant par la fleur F_2 et légèrement oblique par rapport au plan bractéal. Le nombre des fleurs mâles se trouve ainsi porté à sept par cyme (*fig.* 2).

C'est également dans ce plan γ que se produisent les premières manifestations cupulaires chez les cymes femelles. Dans le massif méristématique qui produira la fleur F_2, apparaissent des divisions cellulaires latérales (*photo* 5). Puis la zone apicale, méristème d'attente, entre en activité (*photo* 6), tandis que des bombements latéraux se constituent, issus de l'anneau initial. Jusqu'à ce stade rien ne différencie dans ce plan une cyme femelle d'une cyme mâle (*photos* 7 et 8), si ce n'est leur position. — [La position respective des cymes mâles et femelles a été décrite dans une publication antérieure [6].] — La zone apicale devient la fleur F_2 et chaque bombement latéral produit une bractée et un méristème dont l'évolution ultérieure diffère suivant le sexe de la cyme. Dans une cyme mâle, cet apex latéral forme une fleur F_3 à l'aisselle de sa bractée B_3 (*fig.* 2); dans une cyme femelle il initie latéralement et du côté de la bractée b une série d'éléments, b', b'', ..., assimilables à des bractées (*photos* 9 à 13).

Explication de la Planche.

Photo 1. — Coupe longitudinale d'une cyme femelle dans le plan bractéal α.

Photos 2, 3 et 4. — Coupe longitudinale d'une cyme femelle dans le plan interbractéal β. — Photo 2 : Massif méristématique sur le flanc droit duquel se forme le primordium de la bractée B_2 et le méristème de la fleur F_2. — Photos 3 et 4 : Deux stades jeunes du méristème floral F_2.

Photos 5 et 6. — Coupe longitudinale d'une cyme femelle dans le plan γ. — Photo 5 : Méristème unique dont les flancs se divisent. — Photo 6 : Activité de la zone apicale et existence de deux protubérances latérales.

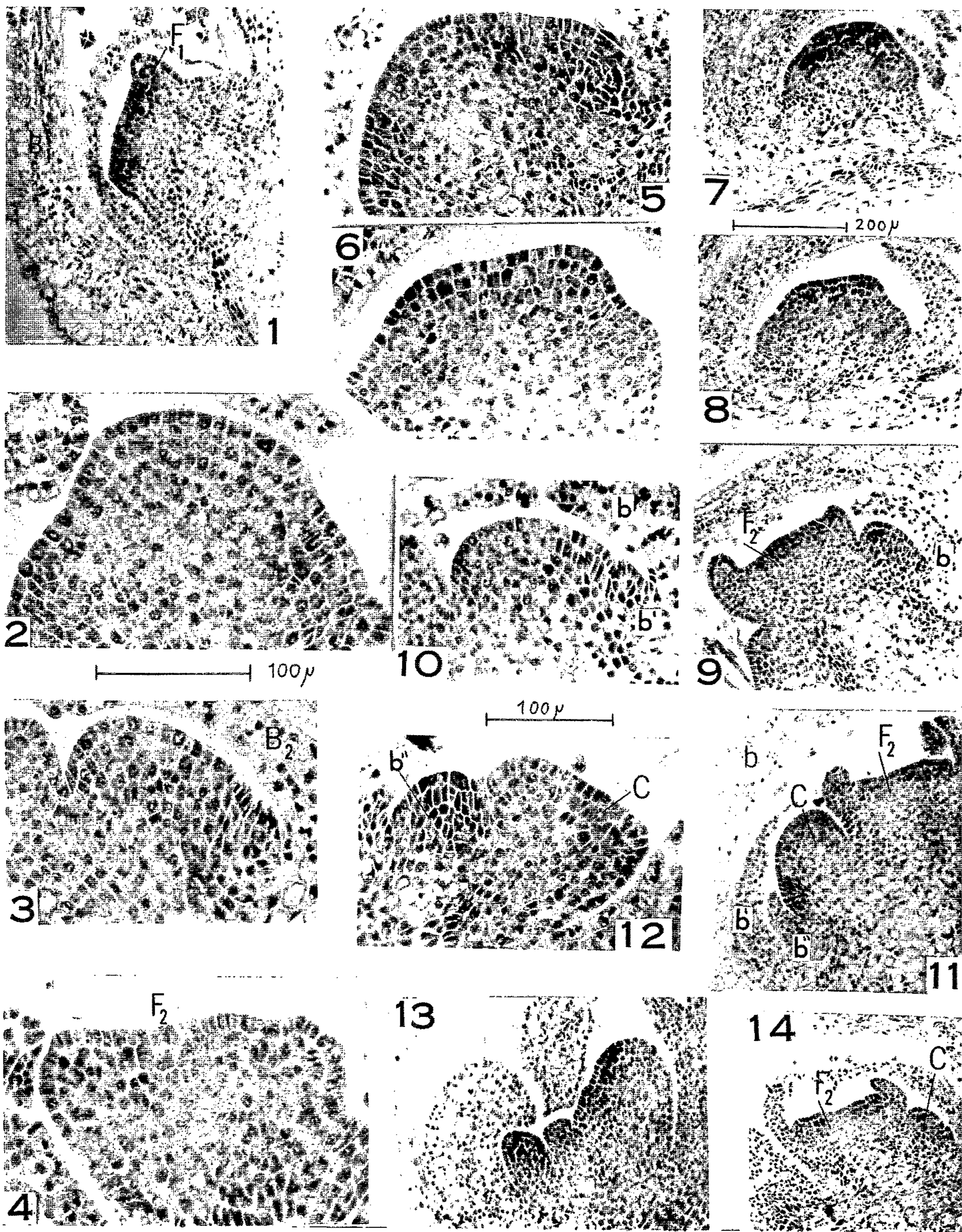
Photo 7. — Coupe longitudinale d'une cyme mâle dans la plan γ.

Photo 8. — Même orientation de coupe d'une cyme femelle.

Photos 9 à 12. — Début du fonctionnement du méristème cupulaire. — Photo 10. — Initiation d'une bractée b'. — Photo 11 : Initiation d'une autre bractée cupulaire b''. — Photo 12 : Primordium de b''.

Photos 13 et 14. — Aspects du méristème cupulaire en coupe longitudinale dans le plan γ (*photo* 13) et dans le plan β (*photo* 14).

Les photographies 1, 7, 8, 9, 11, 13, 14, sont au même grossissement. De même, 5, 6, 10, 12 d'une part et 2, 3, 4 d'autre part.


F1
B
1
5
6
7
200 μ
8
2
100 μ
10
b
b'
F2
b
9
B2
3
100 μ
b''
C
12
b
F2
C
b
b
11
F2
4
13
14
F2
C

Le méristème cupulaire se distingue alors aisément d'un méristème floral par ce fonctionnement unilatéral particulier dont l'analyse sera faite dans une autre publication. Chaque fleur est entourée de deux méristèmes cupulaires, ce qui porte le nombre de ceux-ci à quatre. Primitivement isolés, ces quatre méristèmes cupulaires ne tardent pas à proliférer horizontalement et à former un bourrelet continu à la base de la cyme femelle et visible alors sur tous les plans de coupe (*photo* 14).

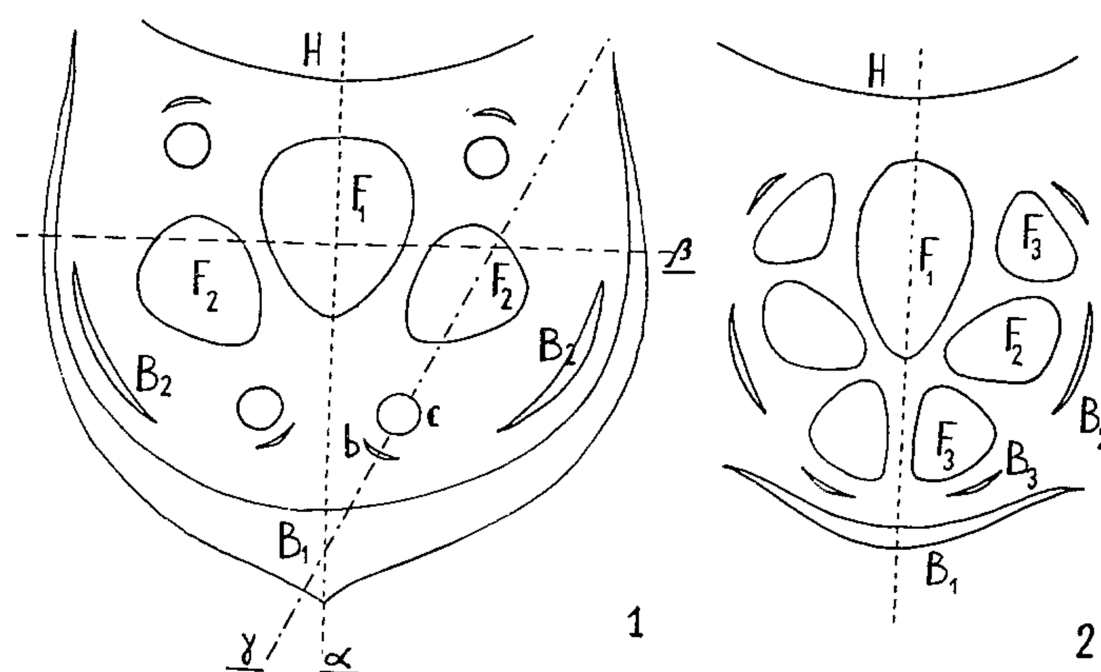


Fig. 1. — Diagramme d'une cyme femelle. α, plan bractéal, axial de la hampe d'inflorescence H et de la bractée B_1 axillant la cyme; β, plan interbractéal; F_1, fleur médiane terminale de cette cyme bipare; F_2, fleur latérale d'ordre 2, axillaire de la bractée B_2. Les trois fleurs ne sont pas alignées, mais dans leur tout jeunes stades leur alignement est presque réalisé. γ, plan légèrement oblique par rapport au plan bractéal et passant par la fleur F_2; il contient la fleur F_2 et un méristème cupulaire C, l'autre est dans un autre plan. Ce défaut d'alignement est précoce, il est déjà visible sur la photographie 9 et s'accentue encore par la suite. *b*, bractée axillant le jeune méristème cupulaire.

Fig. 2. — Diagramme d'une cyme mâle.
F_1, F_2, F_3, fleurs d'ordre 1, 2, 3, situées à l'aisselle des bractées B_1, B_2, B_3.

Conclusion. — En comparant les diagrammes des cymes mâles et femelles, nous constatons une analogie de position complète entre les méristèmes des fleurs mâles F_3 et les jeunes méristèmes cupulaires. Leur ontogenèse est également comparable; issus des zones latérales et basales des méristèmes initiateurs des fleurs F_2, ils représentent le fonctionnement ultime de l'anneau initial. Le déterminisme de leur destinée est précoce, antérieur à la fécondation des fleurs femelles; il est fixé avant même que l'organogenèse florale soit achevée; son mécanisme n'est pas connu. Une étude expérimentale s'impose.

(*) Séance du 8 février 1965.

(1) H. Baillon, *Adansonia*, 10, n° 12, 1876.
(2) A. W. Eichler, *Blüthendiagramme*, II, Engelmann, Leipzig, 1878.
(3) J. Lubbock, *A contribution to our Knowledge of Seedlings*, London, 1892.
(4) L. Pauchet, *Recherches sur les Cupulifères* (*Thèse*, Paris, 1909).
(5) G. Raud, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 108, n°s 3-4, 1961, p. 157.
(6) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1478.

(*Laboratoire de Botanique de la Sorbonne,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur le transport diurne des produits d'assimilation lors de la floraison chez la Tomate.* Note (*) de M. **Jean-Louis Bonnemain**, présentée par M. Roger Gautheret.

Chaque feuille adulte, quel que soit son niveau, approvisionne en produits d'assimilation, par le tissu criblé, simultanément les racines et les organes en voie de croissance du sommet de la plante. Il y a division du travail physiologique entre le phloème externe et le phloème interne. Le premier assure la migration descendante des assimilats marqués au ^{14}C vers les racines, tandis que le second permet leur transport ascendant vers le sommet de la tige.

Kursanov [7], dans un travail récent sur la physiologie du phloème, souligne combien l'usage des radioisotopes a permis d'étendre nos connaissances dans ce domaine mais indique aussi que des points importants restent encore à élucider.

En particulier, s'il a été prouvé maintes fois que le transport descendant des produits de la photosynthèse s'effectue par le phloème, peu d'informations concernent leur transport ascendant. Des recherches sont encore à entreprendre sur ce sujet et c'est pourquoi nous nous sommes assigné pour tâche de l'aborder.

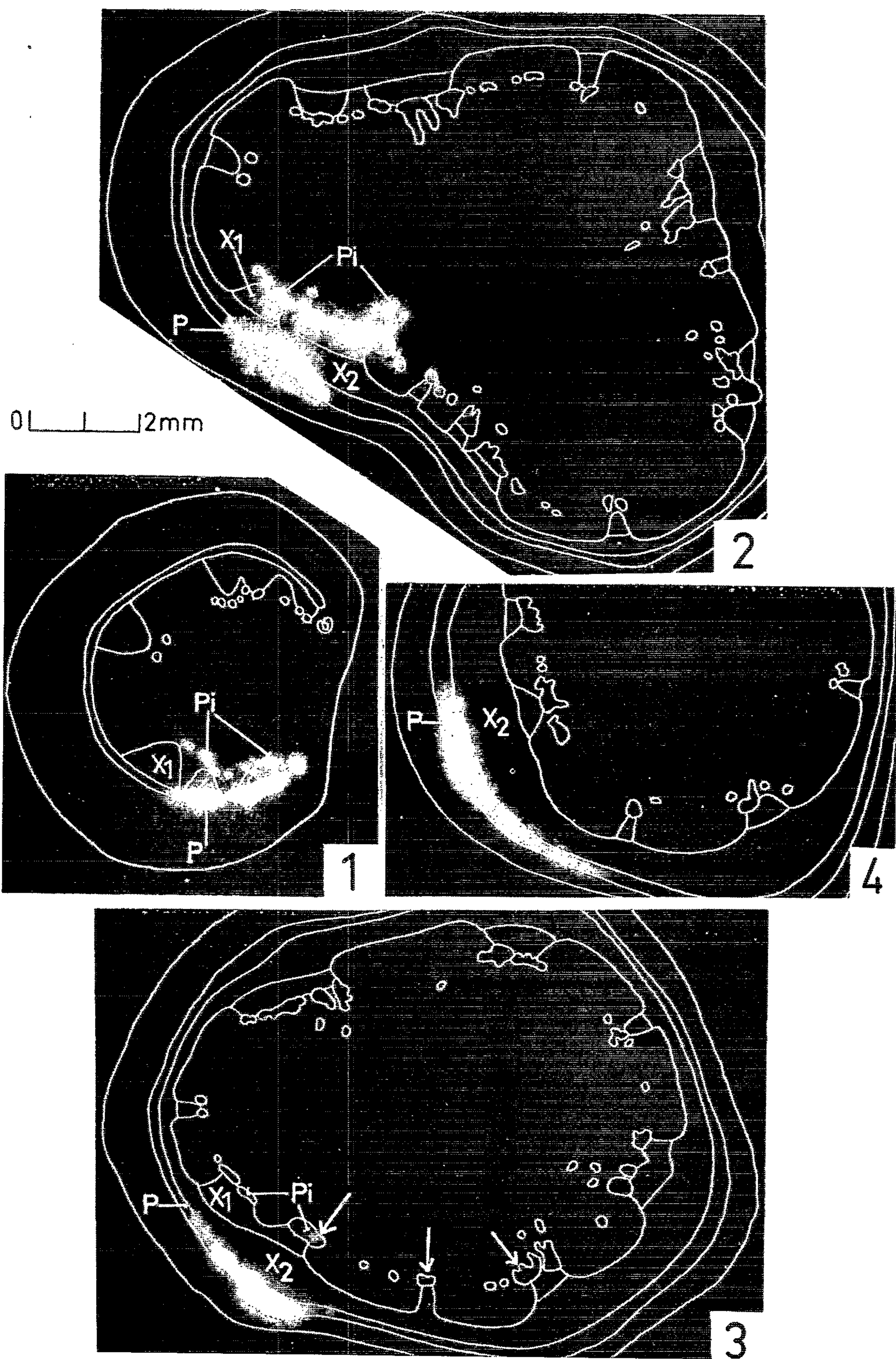
Matériel et méthode. — Nous avons choisi comme matériel la Tomate, plante chez laquelle Sisler et coll. [9] ont observé un transport bidirectionnel du ^{14}C assimilé sans que les tissus en assurant la migration ascendante aient été déterminés. Nous avons utilisé de jeunes plants, de la variété « Marmande », repiqués au champ, au stade de la floraison. Nous avons étudié la migration des produits d'assimilation marqués au ^{14}C à partir de neuf feuilles de différents niveaux, la plus élevée étant située sur le même plan horizontal que l'inflorescence et la plus basse étant la dernière portée par la tige à ce stade, c'est-à-dire la 8e feuille sous-jacente à l'inflorescence.

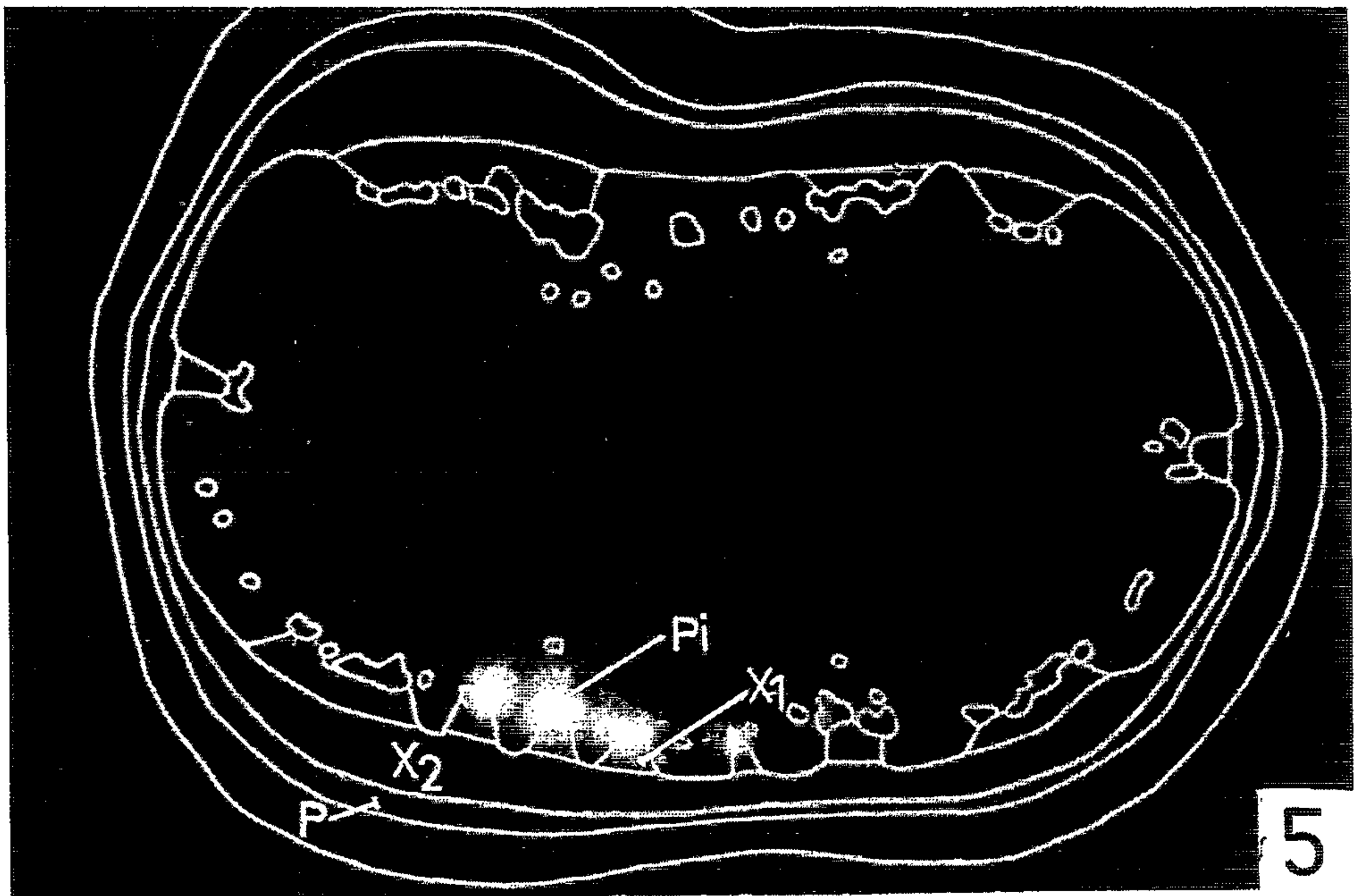
L'assimilation du $^{14}CO_2$ a lieu en fin de matinée ou en début d'après-midi, à des températures oscillant entre 22 et 26°. Chaque expérience terminée, la plante est immédiatement refroidie à — 70°. La migration des produits d'assimilation radioactifs est suivie à l'aide d'autoradiographies de sections transversales congelées de tige sur film « Kodirex ».

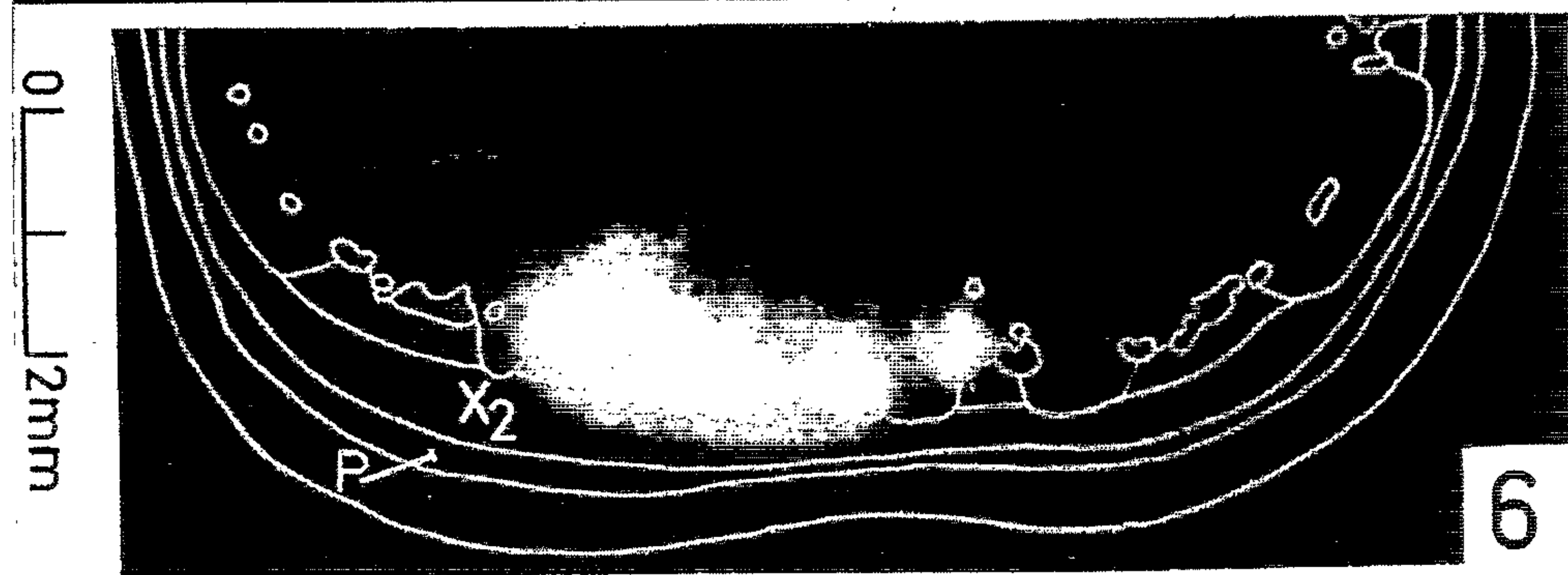
EXPLICATION DES FIGURES.

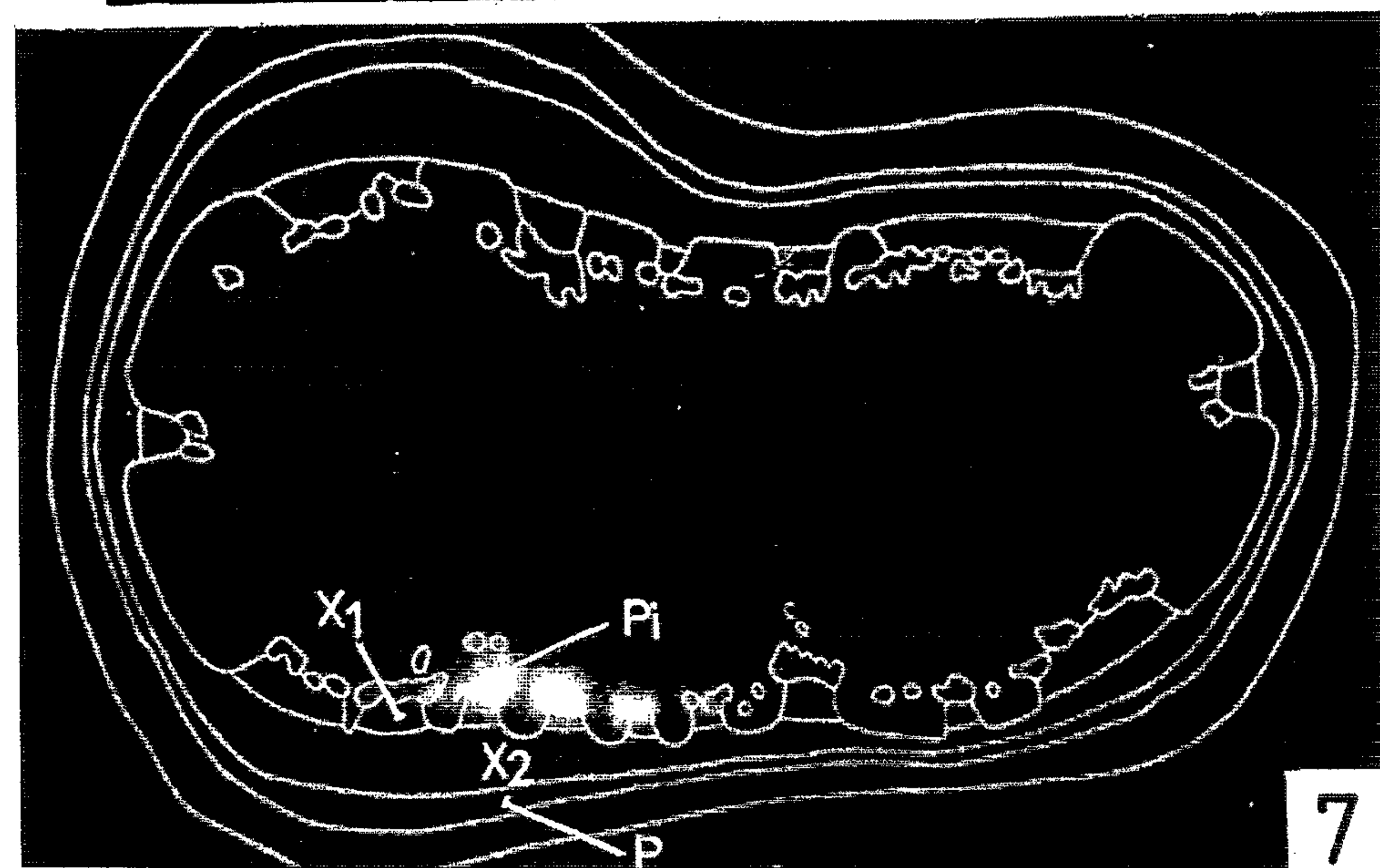
Chaque figure représente une superposition du schéma de la coupe transversale de l'organe et de l'autoradiographie correspondante. Le temps d'exposition des autoradiographies est de 37 h sauf pour les figures 1 (13 h), 6 (13 jours) et 11 (10 jours).

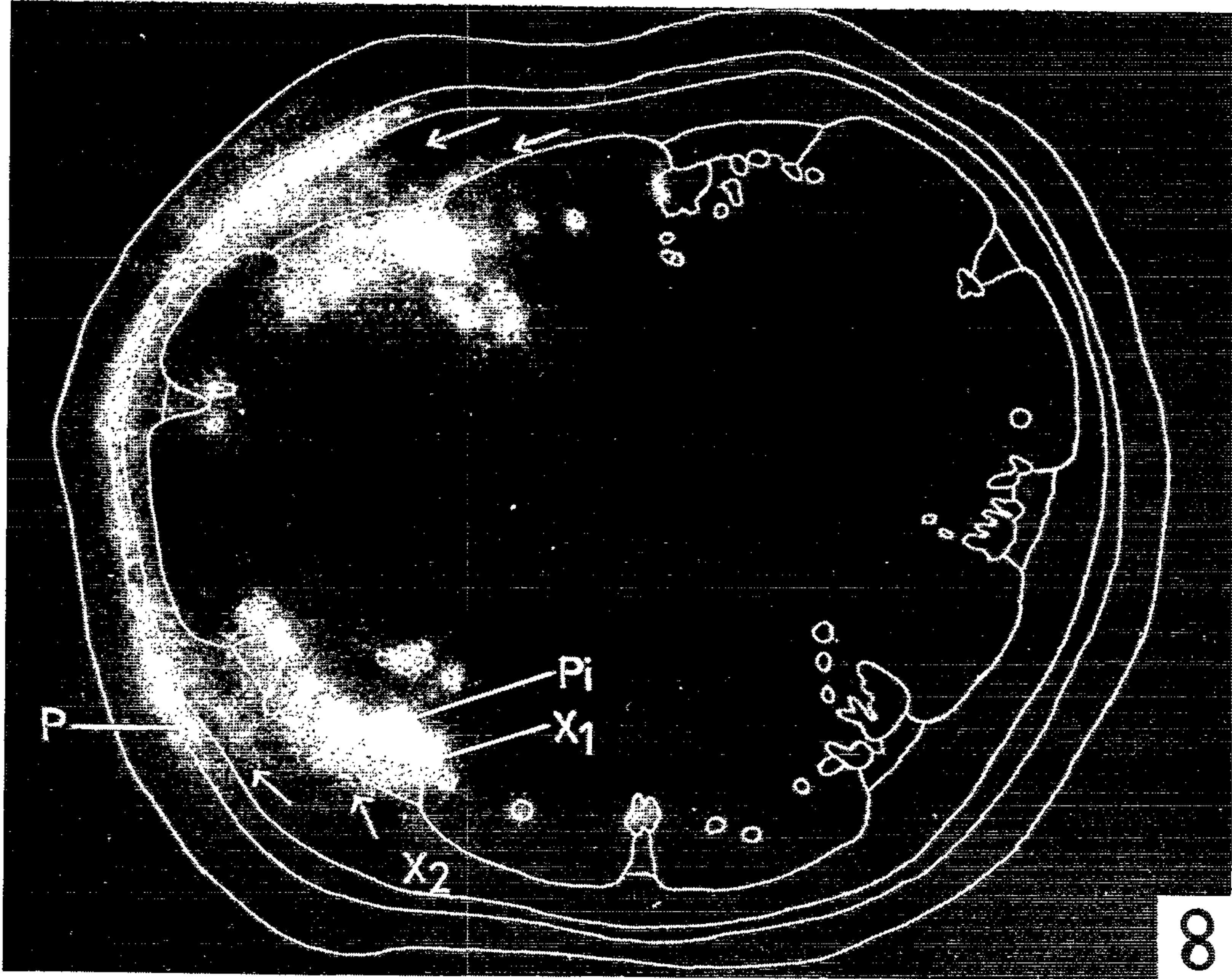
Expérience 1 : Les sections se situent au niveau du pétiole (*fig.* 1), au niveau de la tige immédiatement au-dessous du pétiole (*fig.* 2), à 5 cm (*fig.* 3), puis à 10 cm au-dessous (*fig.* 4), immédiatement au-dessus du pétiole (*fig.* 5 et 6) et à 2 cm au-dessus (*fig.* 7).

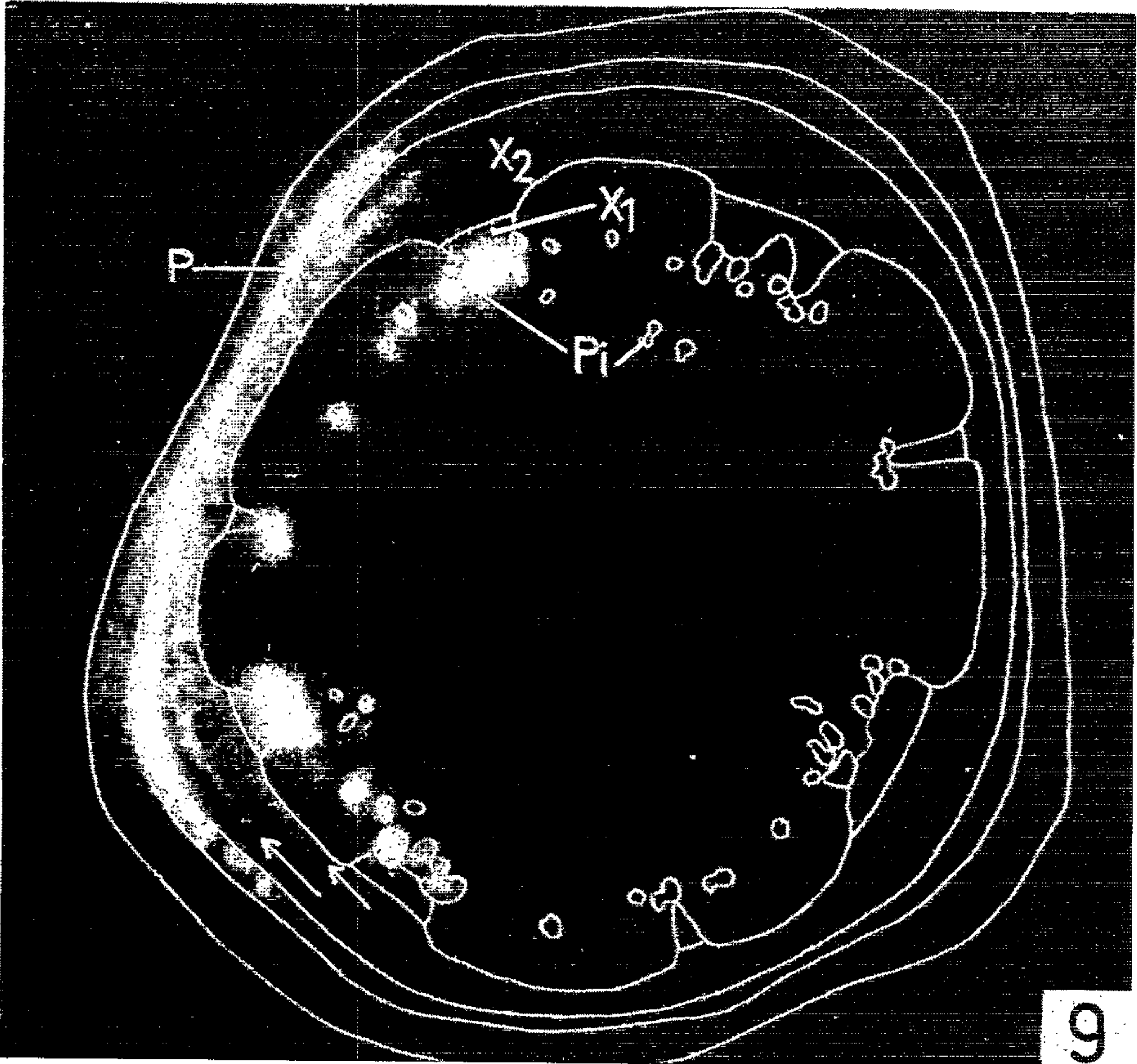

X1
Pi
P
X2
0 2mm
2
Pi
X1
P
1
P
X2
4
Pi
P
X1
X2
3


Pi
X1
X2
P
5


0
2mm
X2
P
6

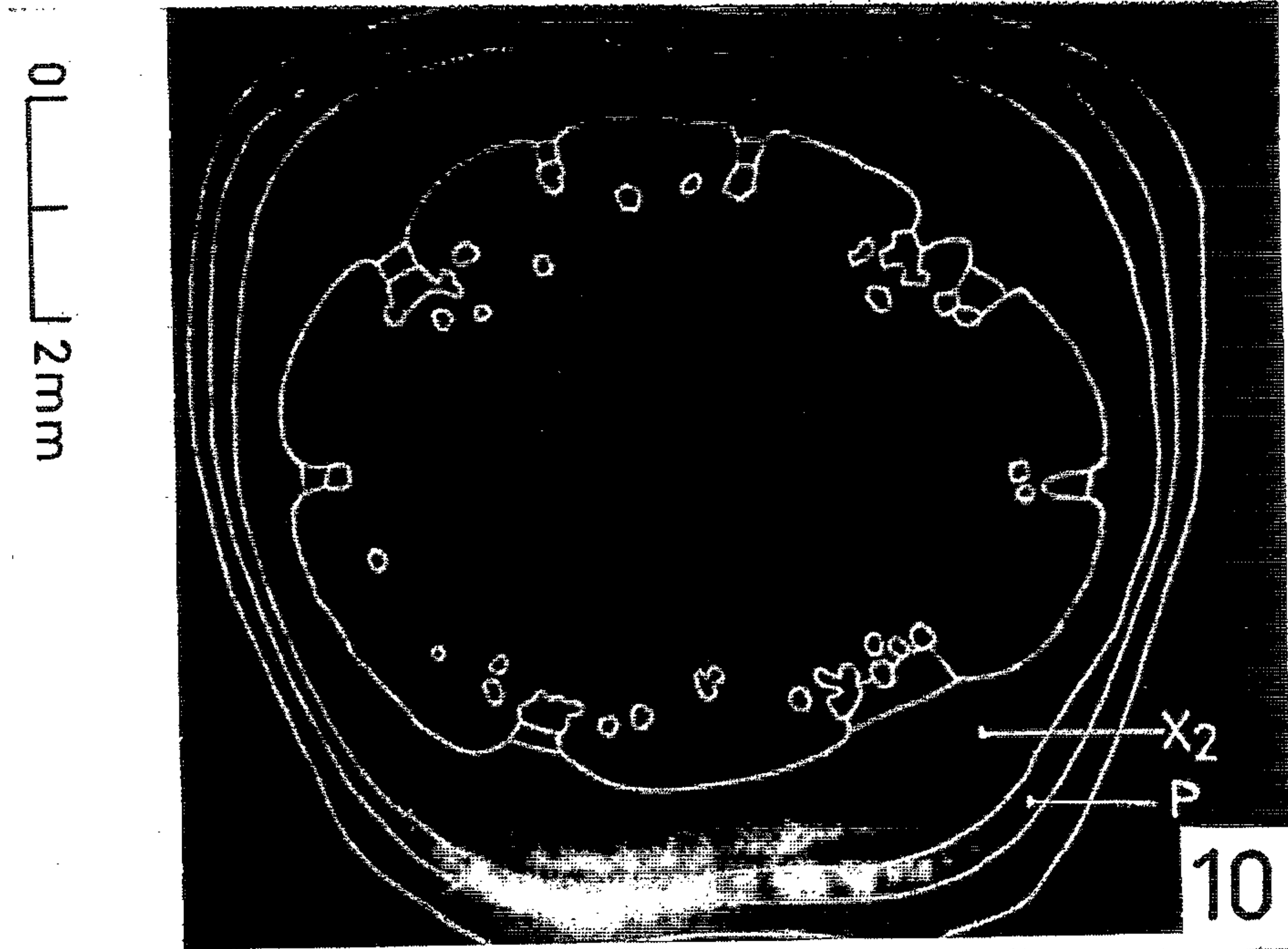

X1
Pi
X2
P
7

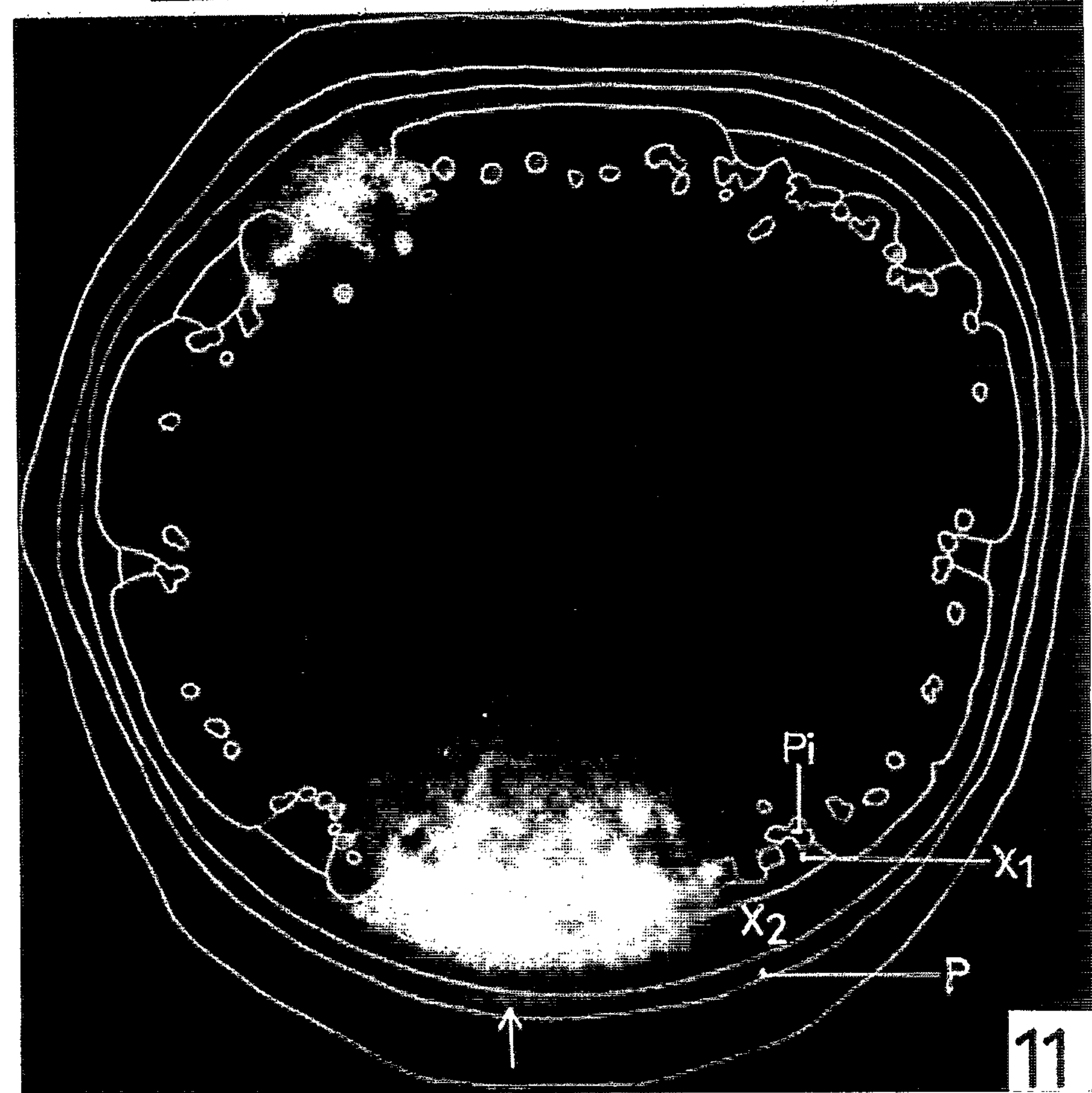

Pi
X1
P
X2
8

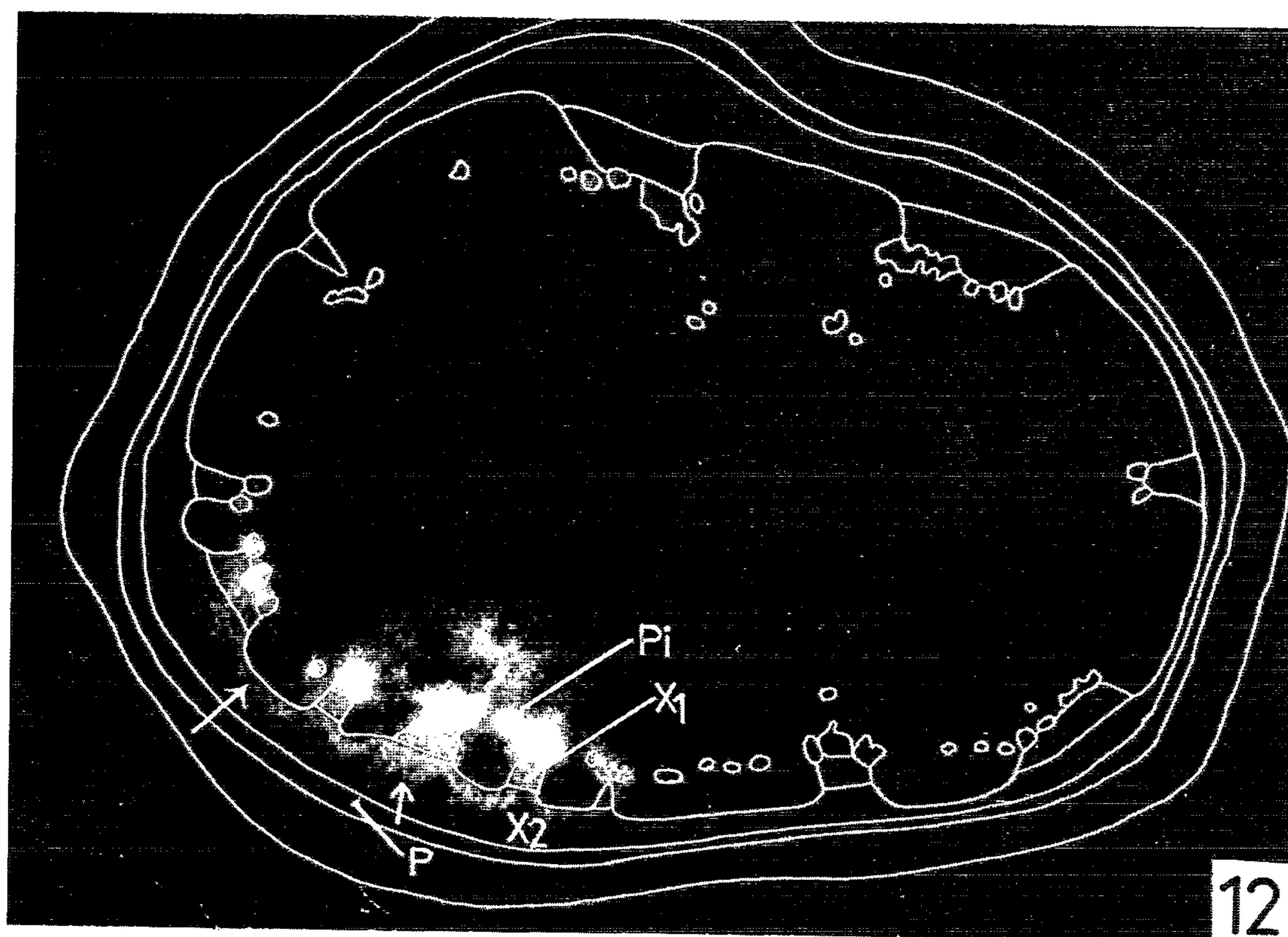

X2
X1
P
Pi
0
2mm
9

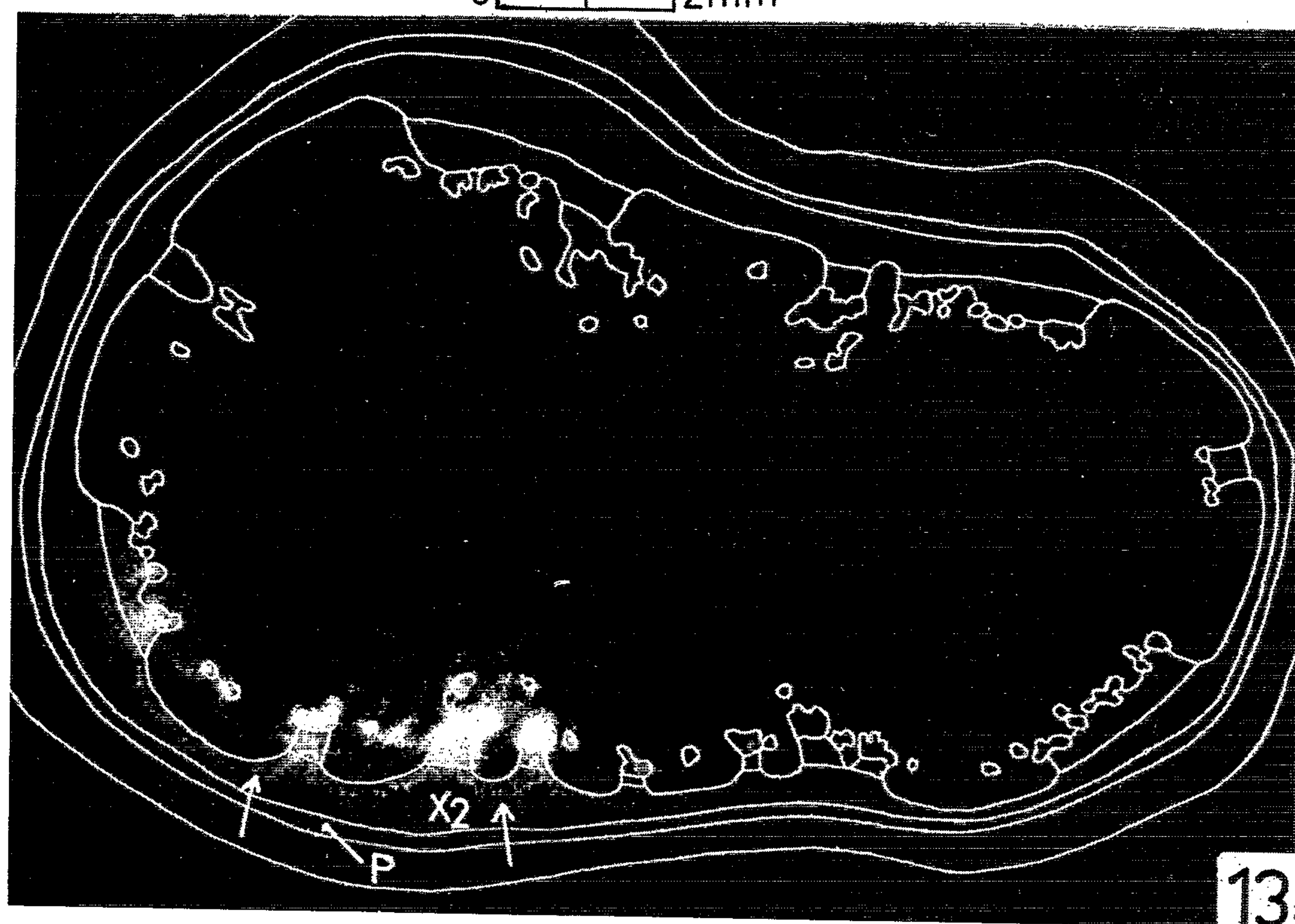
*

Planche IV.






Pi
X1
X2
P
12
0
2mm


X2
P
13

Expérience 2 : Les sections de tige se situent immédiatement au-dessous du pétiole (*fig.* 8), à 5 cm (*fig.* 9), puis à 10 cm au-dessous (*fig.* 10), immédiatement au-dessus du pétiole (*fig.* 12), à 2 cm (*fig.* 13), puis à 9 cm au-dessus (*fig.* 11).

Notation : P, phloème externe; Pi, phloème interne; X_1, xylème primaire; X_2, xylème secondaire. Les flèches soulignent la localisation des traceurs dans le phloème ou le xylème.

Distribution du ^{14}C *dans les tissus conducteurs.* — Seuls les résultats relatifs au transport des traceurs provenant de la 2e feuille sous-jacente à l'inflorescence seront détaillés ici.

1° La première foliole de cette feuille est placée dans un récipient contenant initialement 0,5 % de CO_2 avec 100 μCi de ^{14}C. 1 h après le début de l'expérience la plante est récoltée.

Dans le pétiole les traceurs se localisent exclusivement entre le pétiolule de la foliole radioactive et la tige. Ils se concentrent au niveau des phloèmes externe et interne (*fig.* 1).

Dans la tige, immédiatement au-dessous du pétiole radioactif ils se situent principalement dans les mêmes tissus (*fig.* 2). Précisons qu'à ce niveau des fascicules criblés internes situés à la proximité immédiate des cordons criblés périmédullaires provenant de la foliole radioactive sont aussi chargés de traceurs; ces fascicules conduisent en direction basifuge aux jeunes feuilles et aux bourgeons du sommet de la plante.

Au-dessous du niveau précédent la répartition du ^{14}C subit une importante modification : à 5 cm du pétiole (*fig.* 3) il se concentre presque exclusivement dans le phloème externe et ne subsiste qu'à l'état de traces dans le phloème interne; à 10 cm du pétiole (*fig.* 4) et à des niveaux inférieurs il ne se situe que dans le phloème externe.

Au-dessus du pétiole radioactif les traceurs se concentrent exclusivement dans le phloème interne (*fig.* 5 et 7); ils ne peuvent être decelés dans le phloème externe même après une exposition prolongée (*fig.* 6). Le sommet de la plante, situé à 30 cm de la foliole radioactive, possède déjà de faibles quantités de traceurs qui se localisent dans le tissu criblé interne.

2° La feuille entière est placée dans un récipient contenant initialement 0,5 % de CO_2 avec 100 μCi de ^{14}C. L'expérience dure 3 h.

La distribution des traceurs dans le phloème obéit aux mêmes lois que précédemment : dans la tige, immédiatement au-dessous du pétiole radioactif, ils se concentrent dans les deux phloèmes (*fig.* 8); puis en direction basipète ils deviennent de moins en moins abondants dans le phloème interne (*fig.* 9) et ne subsistent finalement que dans le phloème externe (*fig.* 10), tandis qu'au-dessus du pétiole ils ne se remarquent que dans le phloème interne (*fig.* 12 et 13). Sur ce dernier point un amendement doit toutefois être apporté car après une exposition prolongée les autoradiographies révèlent l'existence de traceurs, bien qu'en quantité excessivement faible, dans le phloème externe (*fig.* 11).

Le parenchyme vasculaire primaire est maintenant fortement radioactif lorsqu'il borde les îlots criblés internes chargés de ^{14}C (*fig.* 8, 9, 11, 12 et 13). Les traceurs se situent également en quantité appréciable dans le xylème secondaire. Au-dessous de la feuille radioactive ils ont tendance à s'y répartir en deux zones, l'une bordant la partie radioactive du phloème externe, l'autre la partie radioactive du phloème interne (*fig.* 8). Au-dessus de la même feuille ils se groupent dans la partie la plus interne du xylème, en face des îlots criblés internes radioactifs (*fig.* 11, 12 et 13).

Des expériences semblables effectuées sur les autres feuilles de la plante ont fourni des résultats identiques quant à la distribution des traceurs dans le phloème et le xylème à l'exception de celles concernant la 7e et la 8e feuille sous-jacente à l'inflorescence où la différence suivante fut notée : bien que les traceurs provenant de ces dernières se concentrent intensément dans le phloème interne au-dessus du pétiole radioactif, ils ne s'observent pas moins dans ce même tissu jusque dans l'hypocotyle. Cette particularité est d'ailleurs plus spectaculaire pour les produits d'assimilation provenant de la feuille la plus inférieure.

Discussion. — Le fait le plus remarquable et encore inconnu qui se dégage de ces observations est la division diurne du travail physiologique entre le phloème externe et le phloème périmédullaire. Les produits d'assimilation provenant du limbe des feuilles adultes cheminent dans le pétiole à la fois dans le phloème externe et le phloème interne; arrivés au niveau de la tige ils vont se déplacer d'une part en direction basipète dans le phloème externe, d'autre part en direction basifuge dans le phloème interne.

Ce mode de transport n'avait pas encore été signalé chez les plantes à phloème interne où la migration du ^{14}C assimilé par les feuilles [(2), (5), (8)] ou par la racine (6) fut étudiée.

Il convient de préciser que dans les premiers centimètres de tige sous-jacents à la feuille radioactive de Tomate, la circulation du ^{14}C est obligatoirement descendante dans le phloème interne : les cordons criblés provenant du pétiole se dirigent en effet vers la racine sans manifester immédiatement des anastomoses avec les cordons criblés internes adjacents qui prendront en charge les assimilats et les conduiront vers le sommet de la plante.

Il résulte de ce phénomène que chaque feuille adulte, quel que soit son niveau, envoie simultanément ses produits d'assimilation aux racines et aux organes aériens en voie de croissance : bourgeons, jeunes feuilles et éventuellement l'inflorescence.

Lorsque le déplacement des traceurs a duré suffisamment longtemps (exp. 2), ils finissent par s'observer dans le phloème externe au-dessus de la feuille radioactive. Cette particularité, qui pourrait résulter, entre autres, d'un mouvement circulaire des traceurs dans la plante, fera l'objet d'une étude ultérieure.

Si la perte des traceurs du phloème externe au profit du xylème a déjà fait l'objet d'observations [(1), (2), (3)], on ignorait jusqu'alors si la même migration latérale s'effectuait entre le phloème interne et le xylème. C'est précisément ce phénomène que nos autoradiographies ont permis de mettre en évidence. Il se produit, en effet, à partir des îlots criblés internes un transport latéral du ^{14}C au profit du parenchyme vasculaire primaire; de là les traceurs gagnent l'anneau ligneux.

Nous avons étudié également la participation diurne des diverses feuilles à la nutrition de l'inflorescence. Conformément aux travaux de D. Gheorghiev et H. Gheorghiev (4), la position de la feuille par rapport à l'inflorescence joue un rôle déterminant dans l'approvisionnement de cette dernière. Par exemple, la feuille située sur le même plan horizontal que l'inflorescence mais qui lui est opposée, ne lui fournit pratiquement aucun assimilat; par contre, des feuilles sous-jacentes, bien que plus éloignées, jouent un rôle déterminant dans l'approvisionnement de la hampe florale si elles s'inserrent du même côté que celle-ci. L'apport de métabolites marqués à cet organe s'effectue évidemment par le phloème interne et à un degré moindre par le xylème.

(*) Séance du 1er février 1965.

(1) O. BIDDULPH, S. F. BIDDULPH et R. CORY, in *Intern. Conf. Radio-Isotopes in sci. Res.*, Paris, 4, 1957, p. 340.
(2) J.-L. BONNEMAIN et M. BERNARD, *C. R. Soc. Biol.*, 158, 1964, p. 351.
(3) S. V. DURMISHIDZE, *Dokl. Akad. Nauk*, 149, 1963, p. 1200.
(4) D. GHEORGHIEV et H. GHEORGHIEV, *C. R. Acad. bulg. Sc.*, 16, 1963, p. 313.
(5) H. JONES, R. V. MARTIN et H. K. PORTER, *Ann. Bot.*, 23, 1959, p. 493.
(6) H. KATING et W. ESCHRICH, *Planta*, 60, 1964, p. 598.
(7) A. L. KURSANOV, *Adv. bot. Res.*, 1, 1963, p. 209.
(8) A. T. MAKRONOSOV et N. K. BUBENSCHCHIKOVA, *Fiziol. Rastenii*, 8, 1961, p. 560.
(9) E. C. SISLER, W. M. DUGGER et H. G. GAUCH, *Plant Physiol.*, 31, 1956, p. 11.

(*Laboratoire de Biologie végétale,*
Collège Scientifique Universitaire, Limoges, Haute-Vienne.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influence de divers facteurs sur les cultures initiales de tissus de Pin maritime.* Note (*) de M. **Alain David**, transmise par M. Pierre Dangeard.

Le cambium et le bois du Pin maritime mis en culture prolifèrent spontanément surtout au printemps et en été. L'ANA, l'AIA, l'A-2.4-D, stimulent cette prolifération et provoquent celle du liber. L'addition de kinétine ou de méso-inositol au milieu de culture contenant une auxine (ANA) renforce l'action stimulante de cette dernière. Les néoformations proviennent de l'hypertrophie, puis du recloisonnement des cellules cambiales et de la multiplication des cellules des rayons médullaires du bois et du liber.

Nous avons signalé précédemment ([1]) qu'on peut obtenir des cultures initiales de Pin maritime à partir d'explantats (constitués par du liber et du cambium ou par du bois), placés sur un milieu de Heller additionné d'acide naphtalène-acétique (ANA).

A la suite de ces recherches nous avons voulu savoir, d'une part, si ces tissus sont capables de proliférer spontanément à certaines époques de

EXPLICATION DES PLANCHES.

I à III (Planche I) : Mise en évidence de la polarité. Les explantats sont constitués par les trois tissus (liber, cambium, bois). Les ensemencements ont été effectués le 12 février 1964 sur un milieu de Heller dépourvu d'auxine. Les photographies ont été prises un mois après.

I : La face foliaire de l'explantat se trouve dans le milieu. On note une prolifération assez importante à la partie distale de la face radiculaire.

III : La face radiculaire de l'explantat se trouve dans le milieu. On observe seulement la formation d'un très fin bourrelet cambial sur la face foliaire.

II : L'explantat est placé à plat. Le liber étant en contact avec le milieu de culture; la face radiculaire est à droite sur la photographie. La prolifération est plus importante sur ce côté qu'à l'opposé (face foliaire à gauche).

IV à VII (Planche I) : Influence de la saison sur la prolifération des explantats constitués par les trois tissus et ensemencés régulièrement au cours d'une année sur un milieu de Heller dépourvu d'auxine. Les photographies ont été prises un mois après les ensemencements.

IV : Explantat ensemencé le 10 décembre 1963. Le bois n'a pas proliféré, le cambium n'a donné qu'un bourrelet à peine perceptible.

V : Explantat ensemencé le 10 avril 1964. Le bois a donné quelques pustules isolées et le cambium un bourrelet régulier entourant l'explantat.

VI : Explantat ensemencé le 16 avril 1964. Le bois est recouvert d'une prolifération pustuleuse; le cambium a donné un épais bourrelet.

VII : Explantat ensemencé le 2 juin 1964. Le bois est recouvert d'une prolifération importante; le cambium a donné un bourrelet assez volumineux.

Les proliférations les plus abondantes de l'année sont obtenues par l'ensemencement du 16 avril 1964.

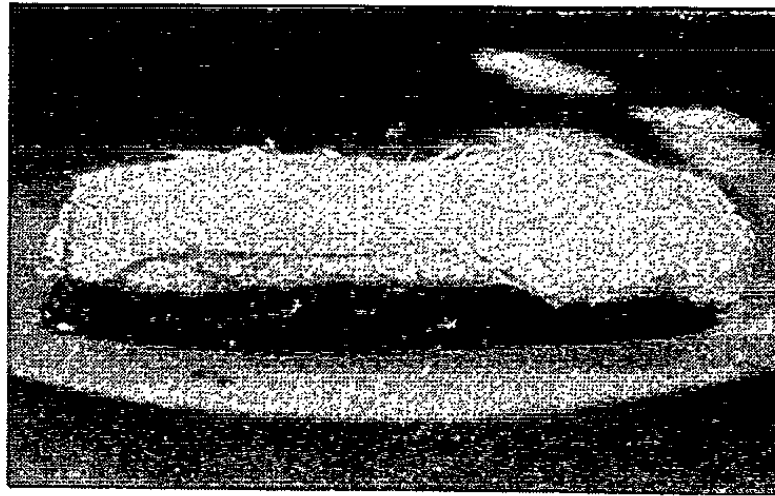
VIII et IX (Planche I); X à XIV (Planche II) : Influence des trois stimulateurs : ANA, AIA, A-2.4-D. Expériences effectuées en mars 1964. Les photographies de la face ligneuse (VIII à X) et de la face libérienne (XI à XIV) des explantats ont été prises un mois plus tard. La concentration du milieu en substance active est 10^{-5}.

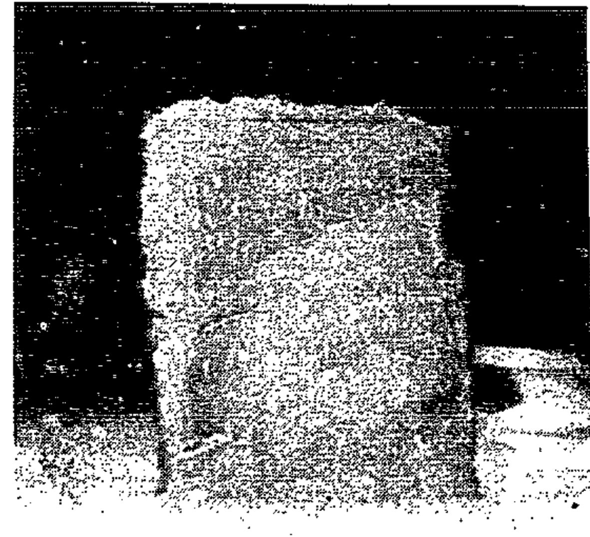
VIII : ANA, 10^{-5}, face ligneuse.

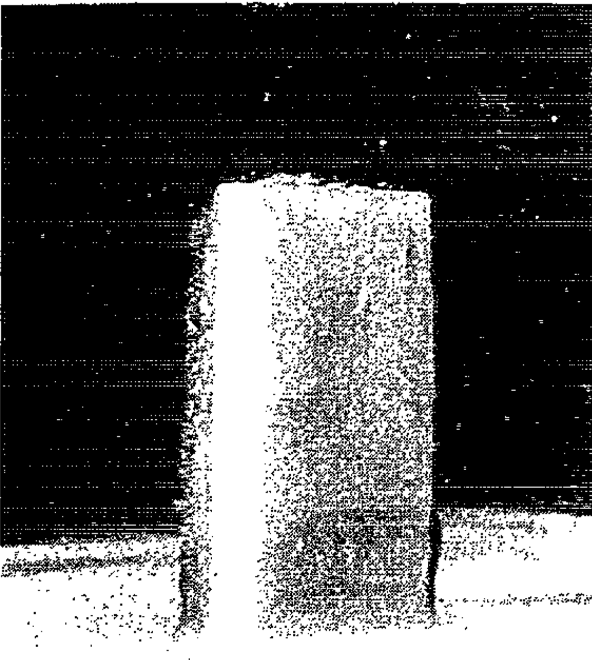
IX : AIA, 10^{-5}, face ligneuse.

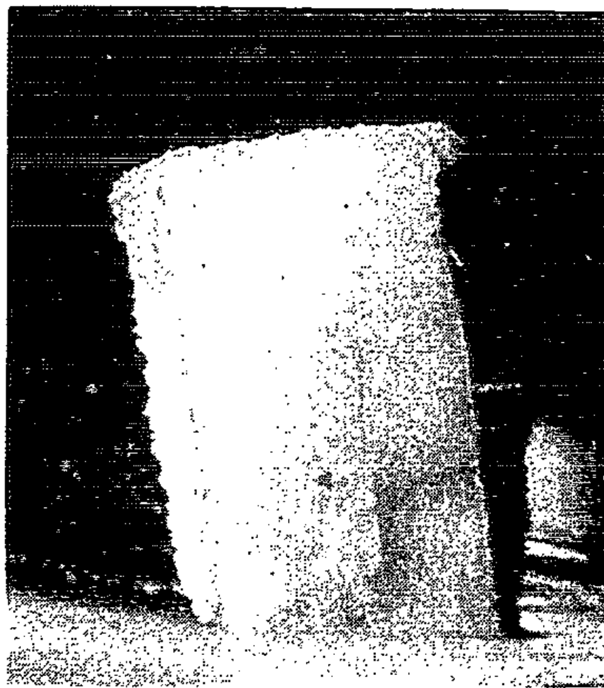
PLANCHE I

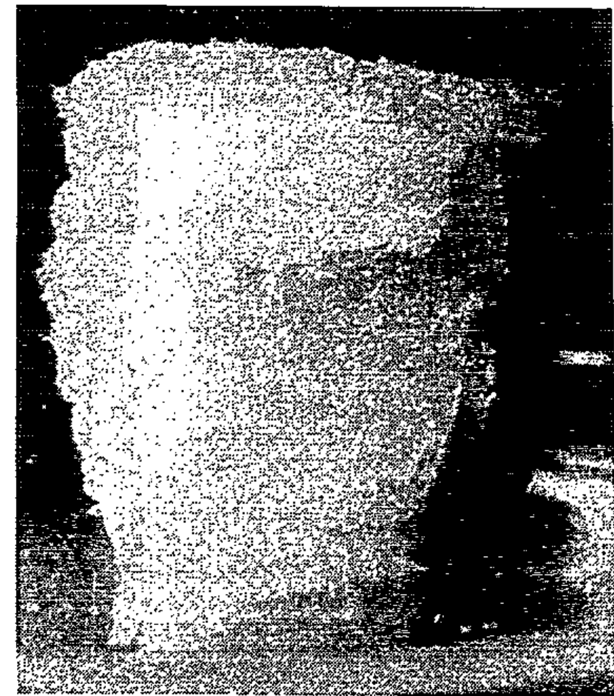

I

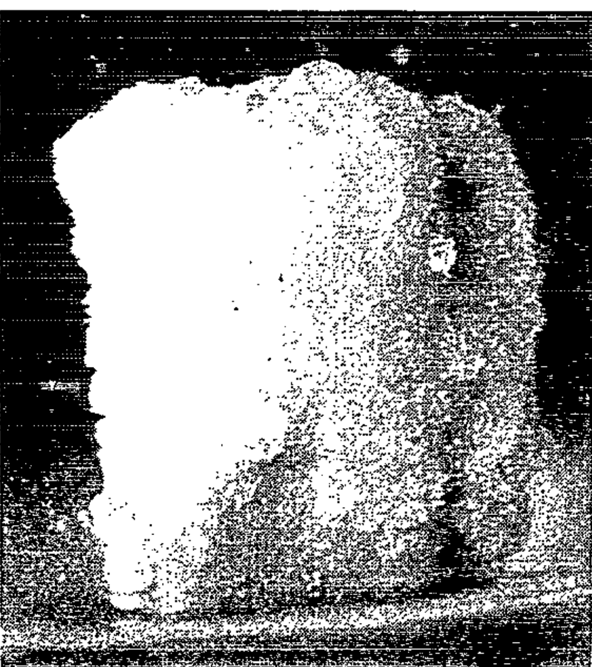

II

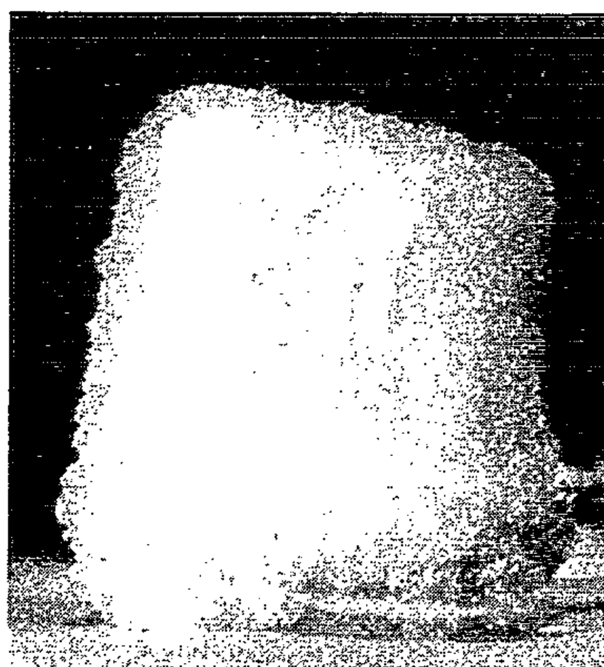

III


IV


V


VI


VII


VIII

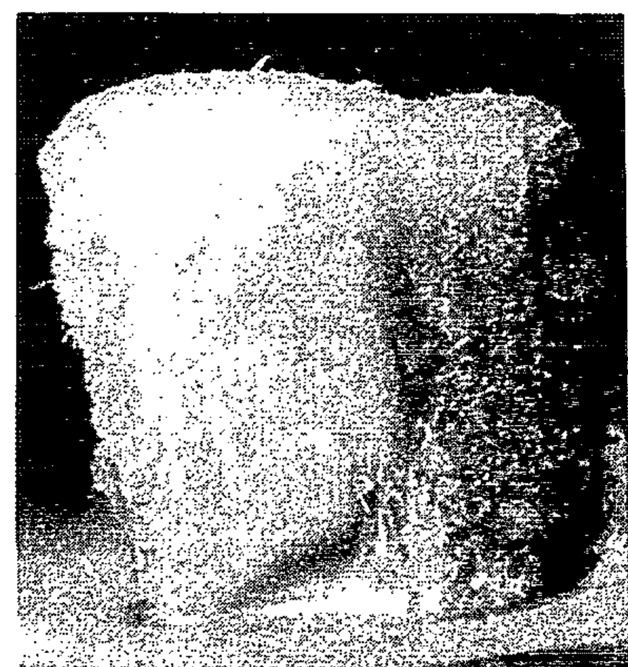
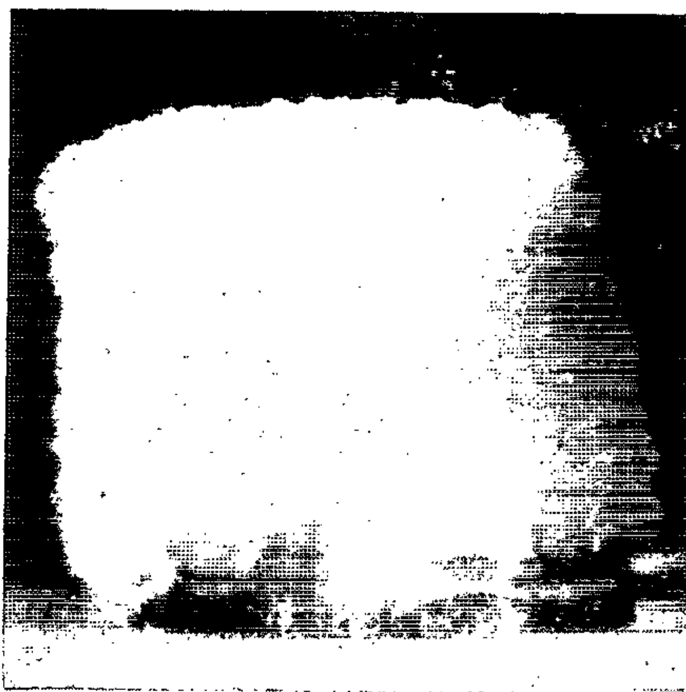

IX

PLANCHE II



X



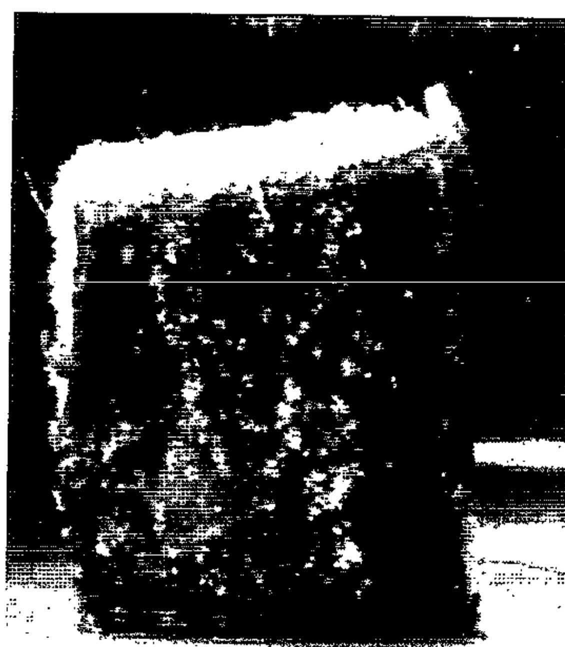
XI



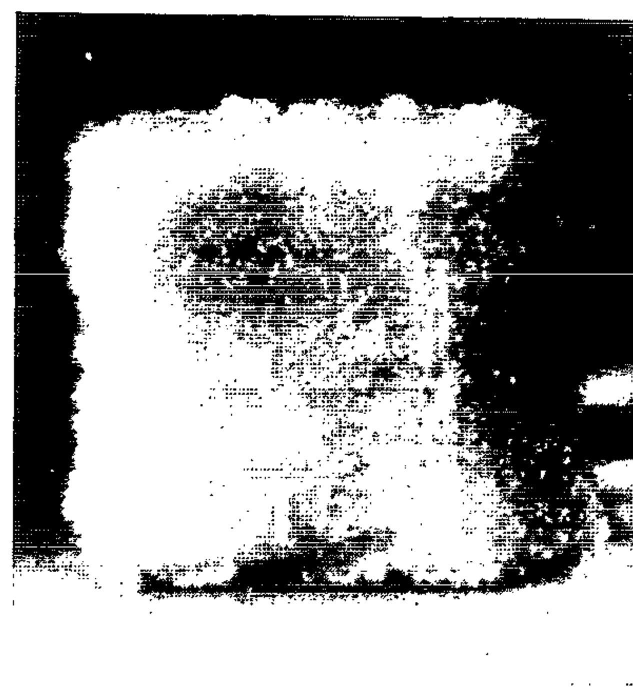
XII



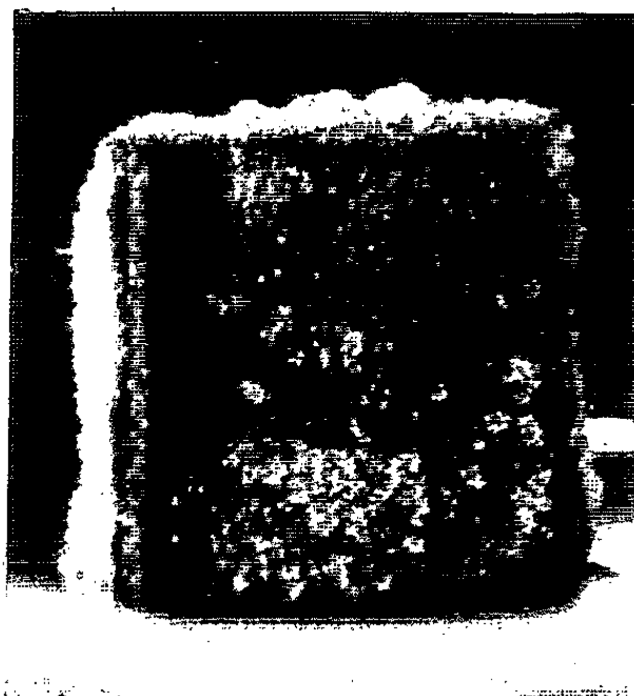
XIII



XIV



XV



XVI



XVII



XVIII

X : A-2.4-D, 10^{-5}, face ligneuse.

La concentration de 10^{-5} stimule donc la prolifération du bois et du cambium dans les trois cas, mais les néoformations sont plus volumineuses avec l'A-2.4-D.

XI : face libérienne de l'explantat précédent : A-2.4-D, 10^{-5}.

XII : ANA, 10^{-4}, face libérienne.

XIII : AIA, 10^{-4}, face libérienne.

XIV : A-2.4-D, 10^{-5}, face libérienne.

10^{-4} représente la concentration optimale pour la prolifération du liber, dans le cas de l'ANA et l'AIA, tandis que, à cette concentration, l'A-2.4-D est déjà toxique (rares pustules blanches). Pour cet acide la meilleure prolifération du liber est obtenue pour 10^{-5}.

XV à XVIII (Planche II) : Action simultanée de l'ANA et du méso-inositol. Les ensemencements ont été effectués le 18 février 1964. Les photographies prises après un mois de culture.

XV : Face ligneuse d'un explantat ensemencé sur un milieu contenant de l'ANA (10^{-5})

XVI : Face libérienne de l'explantat précédent.

XVII : Face ligneuse d'un explantat ensemencé sur un milieu contenant de l'ANA (10^{-5}) et du méso-inositol (10^{-4}).

XVIII : Face libérienne de l'explantat précédent.

Le méso-inositol (10^{-4}) renforce donc l'action de l'ANA (10^{-5}). Cet effet est particulièrement net pour le liber.

l'année et, d'autre part, si leur prolifération est toujours stimulée par les modificateurs de croissance.

Des expériences préliminaires nous ayant montré que les explantats possèdent une polarité très marquée, tous nos ensemencements ont été effectués en plaçant le côté foliaire de l'explantat dans le milieu de culture. En outre, nous avons expérimenté principalement avec des explantats constitués par les trois tissus (liber, cambium, bois).

En hiver, le cambium et le bois prolifèrent peu; par contre, ils donnent d'abondantes néoformations au moment de la reprise de l'activité cambiale chez le Pin (en 1964 : 16 avril). Ces tissus prolifèrent encore bien pendant l'été. Cette activité diminue durant l'automne. Nous n'avons pas observé de prolifération spontanée de la face libérienne des explantats.

L'addition d'ANA au milieu de culture modifie l'activité des tissus : l'intensité de la prolifération est fonction de la teneur du milieu en auxine et de l'époque du prélèvement de l'explantat. Dans le cas de prélèvements effectués en hiver, les fortes concentrations stimulent la prolifération du cambium et du bois (10^{-6}, 10^{-5}) et déterminent celle du liber (10^{-6} à 10^{-4}). Elles sont inhibitrices pour le cambium et le bois lorsque l'explantat prolifère spontanément (printemps, été), mais elles provoquent toujours la prolifération du liber. Les faibles concentrations (10^{-8}) modifient peu l'activité des explantats quelle que soit l'époque du prélèvement.

Les tissus paraissent donc contenir en été et surtout au printemps une quantité *suffisante* d'auxine naturelle permettant la prolifération du bois et du cambium.

L'acide indolacétique (AIA) se comporte sensiblement comme l'ANA mais l'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique (A-2.4-D) est nettement plus

actif. Pour ce dernier (mars 1964) l'optimum de concentration est 10^{-5} pour les trois tissus tandis que, dans le cas de l'AIA et l'ANA, il est de 10^{-4} pour le liber, 10^{-5} pour le bois et le cambium; cependant la quantité de tissu néoformé pour 10^{-5} est supérieure dans le cas de l'A-2.4-D.

L'addition simultanée au milieu de culture d'ANA (10^{-6}) et de kinétine (10^{-6}) stimule sensiblement la prolifération du cambium et du bois par rapport à l'ANA (10^{-6}) utilisé seul.

Pour les trois tissus (liber, cambium, bois) la combinaison d'ANA (10^{-5}) et du méso-inositol (10^{-4}) est plus active que l'ANA (10^{-5}).

L'addition de thiamine et d'acide pantothénique ne modifie pas sensiblement l'activité stimulante des auxines.

L'examen histologique des explantats permet de se rendre compte de l'origine des néoformations.

La prolifération spontanée du cambium provient de l'hypertrophie et du recloisonnement des cellules périphériques des explantats. Les proliférations ligneuses sont dues à la multiplication des cellules des rayons médullaires de ce tissu; dans le liber, quelques cellules de ces rayons se multiplient mais les néoformations ainsi produites ne font jamais saillie à la surface des explantats.

L'addition d'ANA (10^{-5}) au milieu de culture généralise à tout le cambium les phénomènes d'hypertrophie et de recloisonnement; la multiplication des cellules des rayons médullaires est stimulée, plus particulièrement au niveau du liber (néoformations s'étalant sur la face libérienne des explantats). Enfin le parenchyme libérien est susceptible également de proliférer.

(*) Séance du 8 février 1965.

(1) A. David, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 695.

(*Biologie végétale, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

BIOLOGIE VÉGÉTALE EXPÉRIMENTALE. — *Réactions des plantules excisées de l'hybride tumoral* N. glauca × N. langsdorffii *et du mutant non tumoral* 354, *à l'application de divers métabolites dont un hydrocarbure cancérogène.* Note (*) de M. **Camille Izard**, transmise par M. Pierre Dangeard.

Les plantules excisées des deux génotypes ci-dessus, constituent un matériel susceptible de fournir des informations sur l'activité de divers métabolites, tels que l'acide indolacétique, les cinines et l'acide gibbérellique. Par ailleurs la méthode utilisée a permis de révéler l'action inhibitrice du 3.4-benzopyrène, hydrocarbure cancérogène.

Poursuivant les recherches entreprises sur les processus tumoraux héréditaires, il a été possible de définir une technique d'appréciation de l'activité de divers métabolites, en utilisant le comportement différentiel de l'hybride tumoral *N. glauca* × *N. langsdorffii* amphidiploïde et du mutant non tumoral 354 [(1), (2)]. Le principe du test repose essentiellement, sur la révélation précoce du potentiel tumoral des plantules, après ablation d'une partie de l'hypocotyle et mise en culture liquide sous conditions définies.

Technique. — Les graines désinfectées par l'eau oxygénée à 20 volumes pendant 45 mn, sont mises en germination sur papier filtre, sous lumière continue, à 28°C. Après 5 jours environ, les graines sont germées mais les cotylédons ne sont pas entièrement dégagés du tégument. A l'aide d'un microscalpel, l'hypocotyle est sectionné au milieu de la courbure de l'axe, au-dessus de la région des poils absorbants et la radicule est éliminée. Les plantules opérées sont gardées sur papier filtre humide puis distribuées dans des tubes à essais (16 × 160 mm) contenant 0,3 ml de milieu de Knop au demi, à raison de cinq plantules par tube. Les tubes sont obturés avec des bouchons en caoutchouc et disposés sur un appareil rotatif Roller pour culture en milieu liquide. Le matériel est éclairé 12 h/24, par une rampe de tubes fluorescents et la température varie de 23 à 25°C. L'expérience a montré qu'il était inutile, pour les essais de routine, de travailler en milieu stérile et qu'il suffisait d'opérer le plus proprement possible. Après quelques jours, l'hypocotyle s'allonge, les cotylédons se dégagent et les plantules correspondant au génotype tumoral forment, au niveau de la section, une petite tumeur dont le diamètre peut être mesuré au micromètre oculaire. Par contre, les plantules issues du mutant 354 ne manifestent jamais ce phénomène. Après 15 ou 20 jours de culture, la longueur des hypocotyles et les diamètres des cals sont mesurés.

Action de l'acide indolacétique (AIA), de la cinétine, de la 6-benzylaminopurine et de l'acide gibbérellique. — De 100 à 4 000 μg/l l'acide indolacétique seul, n'exerce qu'une très faible action sur le diamètre des tumeurs ainsi que sur la longueur des hypocotyles de l'hybride tumoral; il en est de

même pour le mutant 354. Par contre et pour ces mêmes concentrations, la cinétine et la 6-benzylaminopurine, inhibent fortement la croissance de la tumeur du génotype tumoral, alors qu'elles stimulent légèrement le cal cicatriciel du mutant. Pour les deux génotypes, l'hypocotyle est légèrement inhibé. Par ailleurs, une étude relative à l'interaction des trois métabolites ci-dessus, a montré que l'acide indolacétique était antagoniste de la cinétine et de la 6-benzylaminopurine, en ce qui concerne le génotype tumoral. Ci-après, les résultats obtenus pour ce génotype et pour les diamètres des tumeurs; résultats exprimés en pour cent du diamètre moyen ramené à 100, des lots témoins cultivés sur milieu de Knop au demi :

	AIA (μg/l).				
Cinines.	0.	100.	1000.	2000.	4000.
0	100	104	107	111	109
Cinétine (1000 μg/l)	52	59	95	103	105
6-benzylaminopurine (1000 μg/l)	54	54	78	102	105

Dans les mêmes conditions, l'association de l'acide indolacétique avec l'une ou l'autre des cinines renforce la stimulation du cal cicatriciel du mutant 354, sans jamais provoquer la formation d'une tumeur.

Contrairement aux trois substances ci-dessus, l'acide gibbérellique stimule fortement l'allongement de l'hypocotyle des deux génotypes, même lorsque la concentration est très faible. Ci-après les résultats obtenus après *cinq jours*, pour le génotype tumoral (en pour cent de l'allongement des témoins) :

	Acide gibbérellique (μg/l).							
	0.	1.	2.	4.	8.	16.	32.	64.
% d'allongement de l'hypocotyle	100	137	158	165	163	168	192	201

Aux fortes concentrations (de 10 à 100 mg/l) et après 20 jours de culture, la tumeur est légèrement inhibée mais la stimulation des hypocotyles est conservée.

Action du 1.2 *et du* 3.4-*benzopyrène*. — Compte tenu des résultats ci-dessus, il a paru intéressant d'éprouver, d'une part le 3.4-benzopyrène dont on connaît l'activité cancérogène et d'autre part, le 1.2-benzopyrène qui est inactif.

Les hydrocarbures étant pratiquement insolubles dans l'eau, des essais préliminaires ont montré que la technique était applicable en utilisant l'acétone à 0,5 %; à cette concentration, l'acétone favorise même la croissance de la tumeur et des hypocotyles. Les deux substances ont donc été solubilisées dans l'acétone puis finement dispersées dans le milieu de Knop au demi (concentration finale en acétone : 0,5 %). Par ailleurs, il convient de souligner que l'ablation de la racine qui constitue la base du test, non seulement met en évidence le potentiel tumoral, mais facilite sans doute la

pénétration des produits expérimentés. Ci-après, les résultats obtenus après 20 jours de culture :

	1.2-benzopyrène (mg/l).					
	0.	0,625.	1,25.	2,5.	5,0.	10,0.
Tumeur (hybride tumoral)........	100	94,5	92	90	90	88
Hypocotyle (hybride tumoral).....	100	92,8	83,7	95,6	105	101
Hypocotyle (mutant 354)..........	100	90,0	94,7	93,0	97,8	97,2

	3.4-benzopyrène (mg/l).					
	0.	0,625.	1,25.	2,5.	5,0.	10,0.
Tumeur (hybride tumoral)........	100	87	86	72	65	59
Hypocotyle (hybride tumoral).....	100	78	64	60	51	51
Hypocotyle (mutant 354)..........	100	68,8	62,5	54,8	52,9	48,9

Il est clair que le 3.4-benzopyrène est fortement inhibiteur de l'hypocotyle des deux génotypes; par contre, l'isomère non cancérogène n'exerce pratiquement aucune action. En ce qui concerne le diamètre de la tumeur du génotype tumoral, c'est encore l'hydrocarbure cancérogène qui se montre le plus actif dans le sens de l'inhibition.

(*) Séance du 8 février 1965.

(1) C. Izard, *Comptes rendus, Acad. Agriculture de France*, t. 43, n° 6, 1957, p. 325.

(2) C. Izard, *Bull. Soc. franç. Physiol. vég.*, 10, n° 2, 1964.

(*Institut expérimental des Tabacs, Bergerac, Dordogne.*)

TÉRATOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la morphologie des stamino-carpelles.* Note (*) de M. **Michel Guédès**, présentée par M. René Souèges.

A partir de l'étamine, organe « diplophylle », le carpelle peut apparaître soit par disparition des encoches séparant la lame principale de ses deux lobes formant la lame antérieure [*Tofieldia calyculata* (Leinfellner)], soit par dispariti ondes lobes antérieurs, la lame postérieure formant toute la paroi carpellaire (*Sempervivum tectorum*). Les deux processus sont étroitement apparentés.

L'étamine des Angiospermes présente quatre sacs polliniques *marginaux*, situés sur les quatre régions de la marge d'un phyllome « diplophylle ». Celui-ci peut être interprété comme résultant de la soudure au niveau de la région médiane d'une lame (postérieure) de deux lobes portés par la base de celle-ci, et qui sont effectivement libres dans des cas tératologiques ([1]). Ces lobes antérieurs *amenés en avant par l'unifacialisation du filet*, sont soudés de plus par toute leur surface en regard avec la lame postérieure. Ils peuvent être vascularisés normalement, leurs faisceaux étant inversés par rapport à ceux de lame postérieure. La lame antérieure peut n'avoir qu'un seul faisceau inversé, résultant de la soudure de ceux des deux lobes (*fig.* 7-8), souvent soudé avec le médian de la lame postérieure en un faisceau complexe concentrique. Le plus souvent, le médian postérieur, à orientation normale, est seul présent ([2]). L'ontogénie ([3]) apporte d'excellents arguments à cette conception, issue principalement de l'étude tératologique ([12]).

Le carpelle involuté (*fig.* 5) est formé d'une lame reployée sur elle-même de façon à ménager une cavité, et dont les régions distales sont, le plus souvent, unies (congénitalement) ou soudées (post-génitalement), le long d'une ligne *submarginale*, les deux marges, libres à l'intérieur, étant disséquées en téguments ovulaires ([4]).

Pour passer de l'étamine au carpelle, il suffirait, en plus de la disparition du filet, de faire disparaître les encoches séparant les lobes antérieurs de la lame postérieure (*fig.* 1-2, 10, flèche à droite), ce qui supprimerait le repli portant les sacs polliniques, de libérer la région antérieure de sa soudure avec la lame postérieure, précédemment unies l'une à l'autre au niveau de la région médiane postérieure devenant ovulifères (se disséquant en téguments ovulaires).

Cette évolution a été décrite par Leinfellner ([5]) chez le *Tofieldia calyculata* (L.) Wahlnbg. Elle montre parfaitement la parenté entre la structure diplophylle et la disposition involutée.

On trouve dans ces cas des organes dont la marge interne des lobes antérieurs est ovulifère, tandis que subsiste l'encoche séparant les lobes (au moins d'un côté, *fig.* 15). On comprend qu'ignorant la nature diplophylle de l'anthère, on ait pu penser que les sacs polliniques sont portés par la face *dorsale* de l'étamine ([6]).

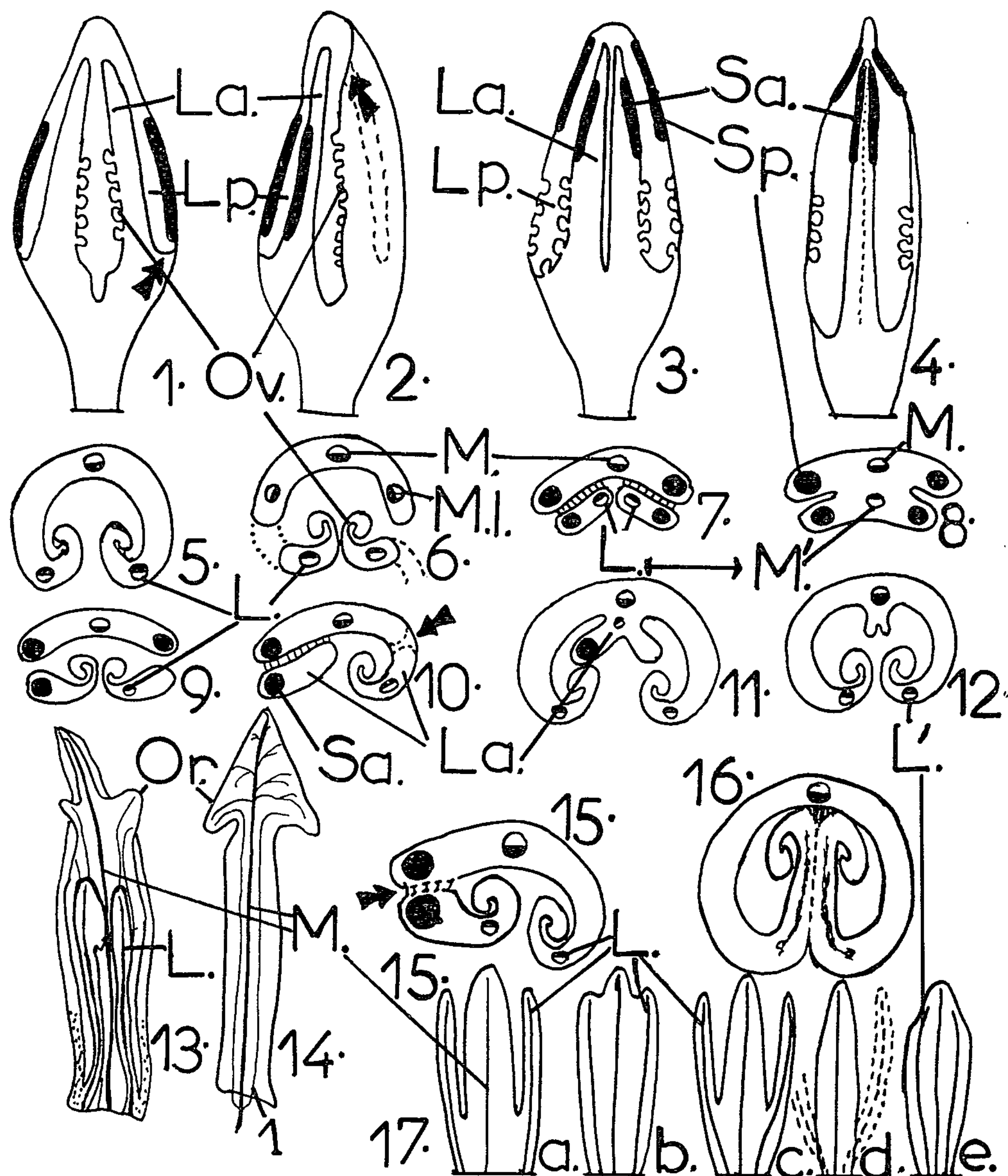


Fig. 1 à 17. — 1. Stamino-carpelle du *Tofieldia calyculata* (d'après Leinfellner). Lobes formant la lame antérieure supposés libres. Lame postérieure pollinifère, marges internes des lobes antérieurs ovulifères. — 2. Id., *à droite* encoche séparant le lobe antérieur fermée, *à gauche* lobe antérieur libre à marge externe pollinifère. — 3. Stamino-carpelle du *Sempervivum tectorum*. Lobes antérieurs supposés libres. Ovules sur les marges des deux lames. — 4. Transformation en carpelles. Disparition des lobes antérieurs. — 5. Coupe d'un carpelle ordinaire. — 6. Carpelle de Primulacée. Séparation des marges fertiles. Les deux faisceaux L. forment, en fait, un faisceau unique M'. — 7-8. Réalisation de l'étamine normale. — 9. Stamino-carpelle du type *Tofieldia* en coupe. — 10. Id. Type *Sempervivum*. Lame postérieure ovulifère. — 12. Id. Lobes antérieurs à peu près disparus. — 13. Carpelle virescent du *Convolvulus arvensis*. La partie pointillée indique la région soudée avec son homologue. — 14. Carpelle virescent foliacé du même. Large pétiole à trois faisceaux. — 15. Stamino-carpelle du type *Tofieldia*, montrant comment les sacs polliniques peuvent paraître dorsaux. — 16. Carpelle de *Parinarium*. — 17 *a* et *b*. Type *Tofieldia*; *b* à *e*. Type *Sempervivum*. On a supposé qu'un seul faisceau irrigue les lobes antérieurs.

L., faisceau latéral; L', faisceau latéral de la lame postérieure; La., lame antérieure; L. p., lame postérieure; M., faisceau médian; M', médio-ventral; M. l., faisceau médio-latéral; Or., oreillette; Ov., ovule; Sa., sac pollinique antérieur (interne) et Sp., externe. Flèches : *voir* texte.

Une séparation des marges carpellaires ovulifères et de la partie principale du carpelle se trouve chez les Primulacées (7), où les dix lobes fertiles, enveloppant sans doute un résidu axial, forment le placenta central (*fig.* 6). Ici les lames postérieures sont soudées les unes aux autres par leurs marges. Mise à part l'absence de sac pollinique, chaque carpelle est comparable à un stamino-carpelle qui aurait gardé ses deux encoches (*fig.* 9). Le carpelle des *Parinarium* (Chrysobalanacées) possède des marges uniovulées soudées à la région médiane, ce qui évoque une disposition diplophylle (*fig.* 16) (11), qui aurait perdu ses encoches mais non la soudure médiane des marges à la lame postérieure.

Ce cas constituera le type *Tofieldia*. Il est schématisé sur la figure 17, *a-b*. L'organe étant supposé plan.

Nous avons décrit (8) chez le *Sempervivum tectorum* L. un autre mode de réalisation du carpelle. Ici, la région pollinifère *surplombe la région ovulifère*, mais surtout l'encoche séparant les lobes antérieurs ne disparaît pas, elle s'accentue. La lame antérieure *disparaît*. Le carpelle est formé aux dépens de la lame postérieure seule (*fig.* 3-4, 11-12).

Dans ce *type Sempervivum*, les faisceaux irriguant les ovules sont ceux de la lame postérieure, analogues aux médio-latéraux des Primulacées (*fig.* 6). L'évolution de l'organe, supposé plan, est schématisée sur la figure 17, *c-e*.

Dans le carpelle des Labiées (9) et des Convolvulacées, la marge carpellaire munie du faisceau latéral (placentaire), se sépare aussi du reste du carpelle, mais ne forme qu'un seul ovule. Au cours de la virescence du carpelle du *Convolvulus arvensis* L., on observe aussi que ces lames ovulaires (*fig.* 13) disparaissent tandis que la vascularisation se réduit aux trois faisceaux (*fig.* 14) du pétiole végétatif. On a vu (10) qu'au cours de la virescence du sépale de cette plante, les faisceaux les plus distaux disparaissent progressivement, le rôle de latéral étant joué d'abord par le troisième ou quatrième faisceau à partir du médian, puis finalement par le premier, sans qu'on puisse douter de l'identité du phyllome tout au long de la transformation. Le présent phénomène est à rapprocher de cela, mais le phyllome staminal du *Sempervivum* perd ces sortes de « folioles », c'est-à-dire les faisceaux *et les deux bandes de tissu correspondantes*, qui formaient sa lame antérieure, les rudiments de celles-ci restant fixés à la région postérieure médiane. Le carpelle du *Convolvulus* subit la même évolution en ce qui concerne ses lames ovulaires et l'évolution indiquée pour le sépale en ce qui concerne sa paroi. Les deux dispositions ne diffèrent donc pas fondamentalement. D'autres observations montreront dans quelle mesure elles sont répandues.

(*) Séance du 8 février 1965.

(1) L. J. Čelakovský, *Bull. intern. Acad. Sc. Emper. Fr.-Jos.* (Prague), 5, 1898, p. 1; M. Guédès (en préparation).

(2) W. Leinfellner, *Oest. Bot. Z.*, 103, 1956, p. 247 et 382.

(3) H. Baum, *Oest. Bot. Z.*, 96, 1949, p. 453; H. Baum et W. Leinfellner, *Oest. Bot. Z.*, 100, 1953, p. 91.

(4) Ad. Brongniart, *Arch. Muséum* (Paris), 4, 1844, p. 43.

(5) W. Leinfellner, *Oest. Bot. Z.*, 109, 1962, p. 1.

(6) G. Bonnier, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 26, 1879, p. 139.

(7) Ph. Van Tieghem, *Ann. Sc. nat. Bot.*, 5e série, 12, 1869, p. 329; L. J. Čelakovský, *Abhandl. königl. böhm. Ges. Wiss.* (Prague), 6 Folge, 8, 1877, p. 1; G. E. Douglas, *Amer. J. Bot.*, 23, 1936, p. 199; H. J. Schaeppi, *Z. Ges. Naturw.*, 3, 1937, p. 239; W. Leinfellner, *Oest. Bot. Z.*, 100, 1953, p. 426.

(8) M. Guédès et P. Dupuy, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 110, 1963, p. 282. Nous abandonnons l'interprétation, adoptée alors, de la lame antérieure comme surajoutée à la postérieure, et issue d'un méristème spécial.

(9) M. Guédès, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 110, 1963, p. 297; 111, 1964, p. 16.

(10) M. Guédès, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4350.

(11) A. W. Eichler, *Blüthendiagramme...*, Leipzig, 2, 1878, p. 512-513. Nous avons vérifié ce fait chez le *P. annamense* Hanse.

(12) L. J. Čelakovský, *Pringsheim's Jahrb. wiss. Bot.*, 11, 1878, p. 124; H. Baum, *Oest. Bot. Z.*, 99, 1952, p. 228; W. Leinfellner, *Ibid.*, 101, 1954, p. 373.

(11, *rue Edgar-Quinet, Tours, Indre-et-Loire.*)

BIOMÉTRIE. — *Essai de comparaison de la croissance relative des deux espèces* Notonecta maculata *Fabricius et* Notonecta undulata *Say. Insectes hémiptères.* Note (*) de Mme **Janine Cuzin-Roudy**, présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

Les résultats de notre étude de la croissance relative de *Notonecta maculata* sont en désaccord sur certains points avec ceux publiés par Clark et Hersh pour *Notonecta undulata*. Ces divergences dans les résultats semblent être dues à des méthodes d'étude différentes plutôt qu'à des différences de la croissance des deux espèces.

Les résultats de notre étude de la croissance relative de *Notonecta maculata* (1) diffèrent de ceux publiés par Clark et Hersh (2) pour l'espèce américaine *Notonecta undulata*, à propos de la forme des gradients de croissance. On peut penser que la divergence des résultats est due, pour une part importante, à l'emploi de méthodes différentes dans les deux études.

Clark et Hersh ont élevé les animaux dans des conditions très proches des conditions naturelles; nos élevages ont été faits au laboratoire, mais la croissance de *Notonecta maculata* paraît peu sensible aux variations du milieu. Ces auteurs ont effectué les mesures sur les animaux vivants; pour éviter de perturber la croissance et pour obtenir des mesures plus précises, nous avons mesuré les exuvies.

La comparaison peut porter sur la croissance des articles des pattes qui ont été mesurés dans les deux études. Clark et Hersh ont choisi comme grandeur de référence la longueur du corps. Mais comme l'a montré Bernard (3), celle-ci est sujette, dans l'intervalle des mues, à des variations dont l'amplitude atteint celle de l'accroissement de taille lors de la mue. Aussi, la moyenne s des logarithmes des mesures des articles des pattes a-t-elle été choisie comme grandeur de référence individuelle dans notre étude. Dans les deux cas, les coefficients d'allométrie ont été calculés comme les pentes des droites de croissance établies en coordonnées logarithmiques, pour chaque organe, en fonction de la grandeur de référence. Ils ont été évalués par Clark et Hersh par la méthode de Feldstein et Hersh (4), et, dans notre étude, par la méthode de Bartlett (5). Les résultats ne peuvent donc pas être comparés directement, mais les données moyennes, seules publiées par Clark et Hersh, peuvent être reprises et traitées comme celles de *Notonecta maculata* : une grandeur de référence moyenne S est calculée à partir des mesures moyennes des 35 mâles et des 38 femelles de *Notonecta undulata*, et les coefficients d'allométrie des articles des pattes sont déterminés, en fonction de S par la méthode de Bartlett. Leur précision ne peut être évaluée, puisque les données individuelles ne sont pas connues. Un graphique de la croissance moyenne des articles des pattes, en fonction de S, de *Notonecta undulata* peut être

comparé au graphique correspondant construit pour *Notonecta maculata*, ou même au graphique d'un individu de cette espèce. Les points représentatifs de la croissance s'alignent mieux pour *Notonecta maculata*, ce qui doit s'expliquer par le fait que les mesures sont plus précises, plutôt que par un meilleur ajustement de la loi d'allométrie à la croissance de cette espèce.

TABLEAU I.

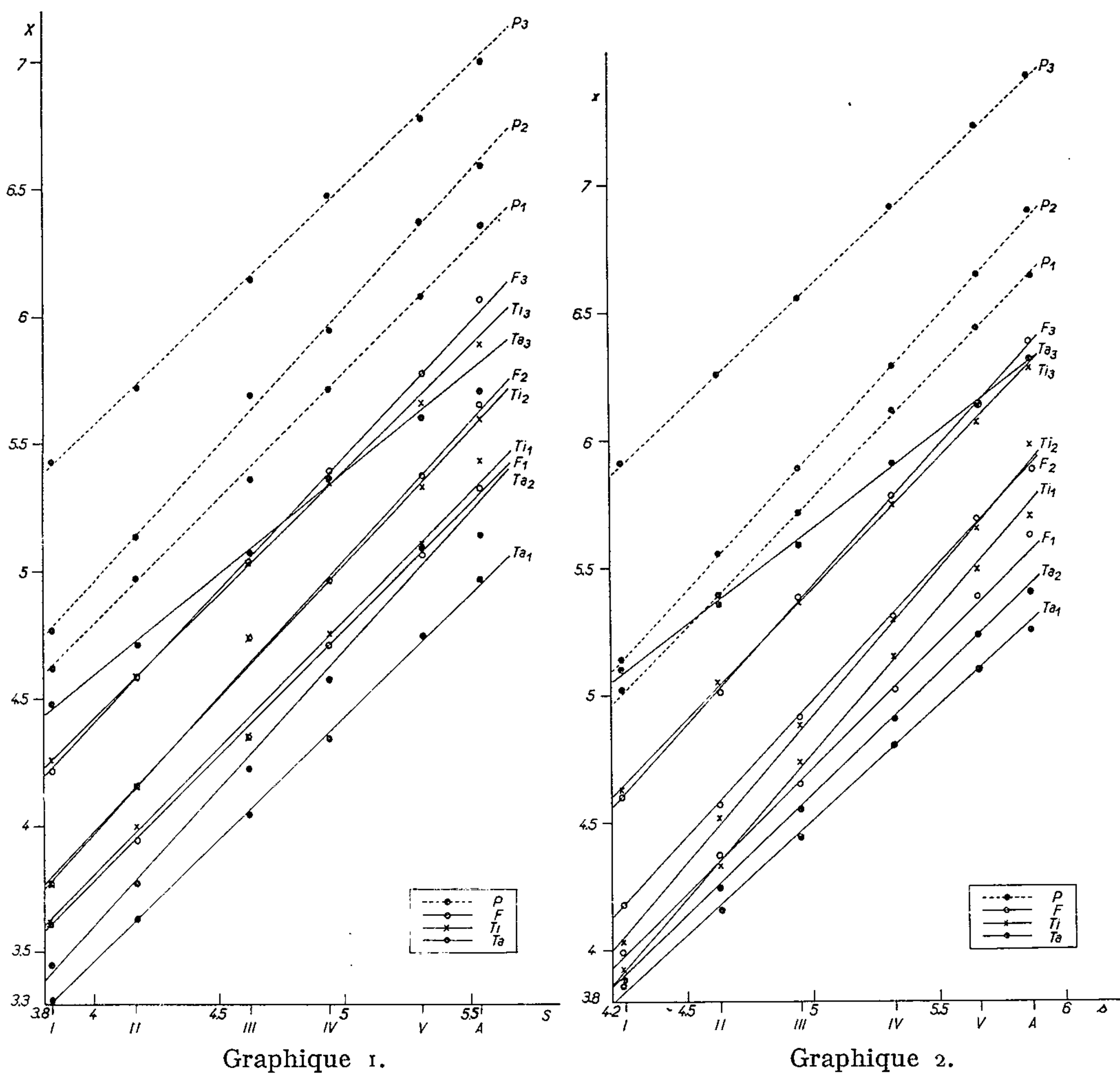
Coefficients d'allométrie de croissance :

Notonecta undulata : 1, coefficients de Clark et Hersh;
2, coefficients recalculés à partir de leurs données.
Notonecta maculata : 3.

	Notonecta undulata.				*Notonecta maculata.*	
	1.		2.		3.	
	♂.	♀.	♂.	♀.	♂.	♀.
F_1	0,971	1,066	1,000	0,990	0,990	0,984
Ti_1	1,101	1,144	1,018	1,004	1,118	1,117
Ta_1	0,945	1,028	0,962	0,956	0,892	0,900
F_2	1,060	1,114	1,076	1,078	1,061	1,057
Ti_2	1,013	1,059	1,054	1,060	1,137	1,136
Ta_2	1,010	1,056	1,064	1,093	0,953	0,948
F_3	1,104	1,141	1,050	1,046	1,083	1,080
Ti_3	0,924	0,964	0,976	0,972	1,007	1,013
Ta_3	0,743	0,742	0,802	0,799	0,761	0,767
P_1	1,013	1,074	0,997	0,987	1,009	1,009
P_2	1,012	1,069	1,064	1,075	1,059	1,058
P_3	0,908	0,948	0,941	0,936	0,938	0,936

La comparaison des coefficients d'allométrie de croissance obtenus par Clark et Hersh chez *Notonecta undulata* (tableau I-1) avec ceux calculés à partir de leurs données (tableau I-2) et avec ceux de *Notonecta maculata* (tableau I-3) montre que les allométries sont moins marquées chez *Notonecta undulata*. Mais le tarse de la troisième patte présente une allométrie minorante nette chez les deux espèces. Clark et Hersh définissent à partir des coefficients qu'ils ont calculés (tableau I-1) des gradients de croissance entre les articles de chacune des pattes et des centres de croissance dans le tibia de la première patte (P_1), le fémur de la seconde (P_2) et de la troisième (P_3). A partir des coefficients recalculés (tableau I-2) le centre de croissance de P_1 semble bien être dans le tibia; celui de P_2 ne peut être défini, les coefficients des trois articles n'étant vraisemblablement pas significativement différents; celui de P_3 est dans le fémur. Chez *Notonecta maculata* (tableau I-3) les centres de croissance ont été localisés dans le tibia de P_1 et de P_2, le fémur de P_3. Il n'y a donc pas lieu de conclure à un plan de croissance différent des articles des pattes pour

ces deux espèces. Pour chacune des pattes, la valeur du gradient de croissance peut être évaluée comme la différence entre le coefficient le plus élevé et le plus faible (tableau II). Les gradients sont plus faibles chez *Notonecta undulata* puisque les allométries sont moins marquées, mais chez les deux espèces le gradient le plus fort est celui de P_3.



Croissance relative des pattes et de leurs articles.

Graphique 1 : en fonction de la grandeur de référence *S*, pour la moyenne des 37 femelles de *Notonecta undulata*.

Graphique 2 : en fonction de la grandeur de référence *s*, pour l'un des 50 individus femelles de *Notonecta maculata*.

Considérant les coefficients de P_1, P_2 et P_3 (tableau I-1), Clark et Hersh définissent entre les pattes, pour la moyenne des individus de *Notonecta undulata*, un gradient de croissance thoracique antéro-postérieur. Mais les coefficients de P_1 et de P_2 sont très voisins. Ces auteurs remarquent d'ailleurs que pour la moitié environ des individus, P_2 a le coefficient le plus élevé. Avec notre procédé de calcul le coefficient de P_2 est le plus

TABLEAU II.

Valeurs des gradients de croissance des pattes chez Notonecta undulata (1 *et* 2) *et chez* Notonecta maculata (3).

	Notonecta undulata.				*Notonecta maculata.*	
	1.		2.		3.	
	♂.	♀.	♂.	♀.	♂.	♀.
P_1	0,156	1,116	0,056	0,048	0,226	0,217
P_2	0,050	0,058	0,022	0,033	0,184	0,188
P_3	0,361	0,399	0,248	0,247	0,322	0,313

fort chez les deux espèces. Les valeurs du gradient thoracique sont d'ailleurs tout à fait comparables : 0,123 pour les mâles, 0,139 pour les femelles de *Notonecta undulata*; 0,121 pour les mâles, 0,122 pour les femelles de *Notonecta maculata.*

Les données originales de Clark et Hersh ont été récemment reprises par Misra et Reeve qui, dans une première partie de leur travail (6) étudient la croissance relative des fémurs en fonction de la longueur du corps. Ces auteurs montrent que le fémur de P_2 a un coefficient d'allométrie plus élevé que celui de P_1 et de P_3, et concluent à l'existence d'un centre de croissance thoracique au niveau de P_2, ce qui est en accord avec nos résultats.

Il semble donc qu'il n'y ait pas lieu d'envisager des plans de croissance relative différents pour les deux espèces *Notonecta undulata* et *Notonecta maculata.*

(*) Séance du 8 février 1965.

(1) J. Cuzin-Roudy, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 697.
(2) L. B. Clark et A. H. Hersh, *Growth*, 3, 1939, p. 347-372.
(3) F. Bernard, *Livre jubilaire du Professeur E. L. Bouvier*, 1936, p. 121-126.
(4) M. J. Feldstein et A. H. Hersh, *Amer. Nat.*, 69, 1935, p. 344-353.
(5) M. S. Bartlett, *Biometrics*, 5, 1949, p. 207-212.
(6) R. K. Misra et E. C. R. Reeve, *Genetical Research Cambridge*, 5, 1964, p. 384-396.

(*Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences de Paris.*)

CYTOLOGIE. — *Sur la présence de trichocystes fibreux chez les Péridiniens; leur homologie avec les trichocystes fusiformes des Ciliés.* Note (*) de MM. **Jean Dragesco** et **André Hollande** [1], présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les trichocyestes sont des organites présents dans le cortex cytoplasmique de maints Protozoaires et susceptibles d'être explusés dans le milieu ambiant sous l'effet d'excitants divers. En dépit de cette faculté d'extrusion qui leur est commune, ils appartiennent à des catégories d'organites dont la structure et la fonction sont essentiellement différentes.

Les trichocystes muqueux ou corps mucifères existent aussi bien chez les Flagellés que les Infusoires. Ce sont de simples vésicules remplies d'un mucus qui, après rejet, est utilisé pour former soit les palmelles, soit les parois du kyste. Ceux des Péridiniens (*fig.* 1), sauf chez *Oxyrrhis*, coexistent avec les trichocystes fusiformes. Ils se colorent par le rouge neutre, le bleu brillant de crésyle, le rouge de ruthénium et le mucicarmin. Ils possèdent une membrane d'enveloppe visible en microscopie électronique et leur contenu, après fixation, prend l'aspect d'alvéoles irréguliers, limités par de fines travées lamellaires.

Les trichocystes toxiques, présents chez la plupart des Ciliés Gymnostomes offrent une certaine convergence morphologique et physiologique avec les nématocystes. Leur rôle est d'immobiliser, voire de cytoliser les proies grâce aux substances toxiques dont ils sont vecteurs. Leur ultrastructure reste encore à préciser.

Les trichocystes fusiformes enfin, se présentent sous forme de petits bâtonnets qui, sous l'effet d'excitations variées, subissent un brusque allongement qui les projette au dehors. Ils accumuleraient des sels et joueraient un rôle dans l'osmorégulation de la cellule [Wohlfarth-Bottermann ([2])]. Les trichocystes fusiformes sont caractéristiques de nombreux Ciliés, principalement Trichostomes et Hyménostomes et n'ont été signalés jusqu'ici que chez le seul Flagellé *Oxyrrhis marina* [Dragesco ([3])]. En réalité ils existent chez un grand nombre de Péridiniens tels qu'*Oxyrrhis marina*, *Amphidinium pellucidum*, *A. herdmanni*, *A. klebsi*, *Thecadinium kofoïdi*, *Gymnodinium arenicolum*, *Prorocentrum micans*. L'objet de cette Note est d'en préciser l'ultrastructure et d'établir leur homologie avec ceux des Infusoires Ciliés.

Comme ceux des Ciliés [Jakus ([4]), Wohlfarth-Bottermann ([5]), Krüger et Wohlferth-Bottermann ([6]), Beyersdorfer et Dragesco ([7]), Knogh et König ([8]), Krüger, Wohlfarth-Bottermann et Pfefferhorn ([9]), Rouiller et Fauré-Fremiet ([10])], les trichocystes fibreux des Péridiniens sont ovoïdes, légèrement anisotropes, régulièrement disposés sous la pellicule ecto-

plasmique, perpendiculairement à elle. Ils ne se colorent pas par les colorants vitaux et se composent de deux régions distinctes, une tête et un corps, tous deux contenus à l'intérieur d'une enveloppe commune à double contour. L'enveloppe, au niveau du corps, est parfois (*Gymnodinium*) comme chez la Paramécie, épaissie selon une ligne qui détermine une spirale au pas de 430 Å.

La tête peut être complexe; chez *Oxyrrhis marina*, elle a la forme d'une ampoule dont l'extrémité renflée prend contact avec le corps du trichocyste. Elle comprend un tube axial qu'enrobe un manchon de substance dense aux électrons, lui-même revêtu d'une couche de petits filaments étroitement appliqués les uns contre les autres. Le tube axial (350 Å de diamètre), analogue au dard des trichocystes de *Paranassula brunnea* [11], a une paroi épaisse; sa lumière est occupée par une substance claire. Nous ne savons s'il s'ouvre librement à son apex et nous ignorons les rapports exacts qu'il contracte avec le corps du trichocyste. Le manchon péritubulaire épais (800 Å), grossièrement cylindrique, s'amenuise à son extrémité libre et présente éventuellement une striation transversale, l'espacement des bandes sombres, mesuré d'axe en axe, étant de 110 Å. Les filaments (ou tubules ?) qui constituent la paroi sont très délicats. A l'extrémité libre du trichocyste, ils divergent à la manière des poils d'un pinceau. Toutefois, chez *Gymnodinium*, la structure de la pointe est moins complexe; cette structure montre une certaine variabilité, comme chez les Ciliés d'ailleurs. Chez *Oxyrrhis*, le corps du trichocyste, inégalement long selon les individus, apparaît en coupe longitudinale, soit homogène, soit, plus fréquemment, strié parallèlement à son grand axe (espacement des stries : 90°). Cette striation s'observe avec une plus grande netteté encore chez *Gymnodinium* dont le corps trichocystique, en section longitudinale, présente une pointe antérieure triangulaire. Les sections transversales que nous observons sont celles d'un tronc de pyramide à base quadrangulaire dont les arêtes correspondent aux milieux des côtés du quadrilatère déterminé par l'enveloppe trichocystique qui est nettement séparée du corps. Elles montrent que, selon les cas, celui-ci, ou bien est simplement parcouru par de fines stries parallèles à l'une des faces de la pyramide, ou bien présente un aspect grillagé (au pas de 110 Å). Dans

Explication des Figures.

Fig. 1. — *Gymnodinium* sp., vue d'ensemble des trichocystes. *M*, trichocystes muqueux (corps mucifères); *F*, trichocystes fibreux; *P*, plastes.

Fig. 2. — Coupe longitudinale d'un trichocyste fibreux de *Oxyrrhis marina*, montrant la pointe apicale (G × 58 000).

Fig. 3. — Coupe longitudinale de deux trichocystes fibreux de *Gymnodinium*; on remarque l'enveloppe striée (*e*), la différenciation apicale (*g*) et le corps du trichocyste (*c*) (G × 65 000).

Fig. 4. — Coupe longitudinale d'un trichocyste de *Oxyrrhis marina* montrant le bâtonnet central (*b*) de la pointe apicale (G × 47 500).


1
m


g
2


3

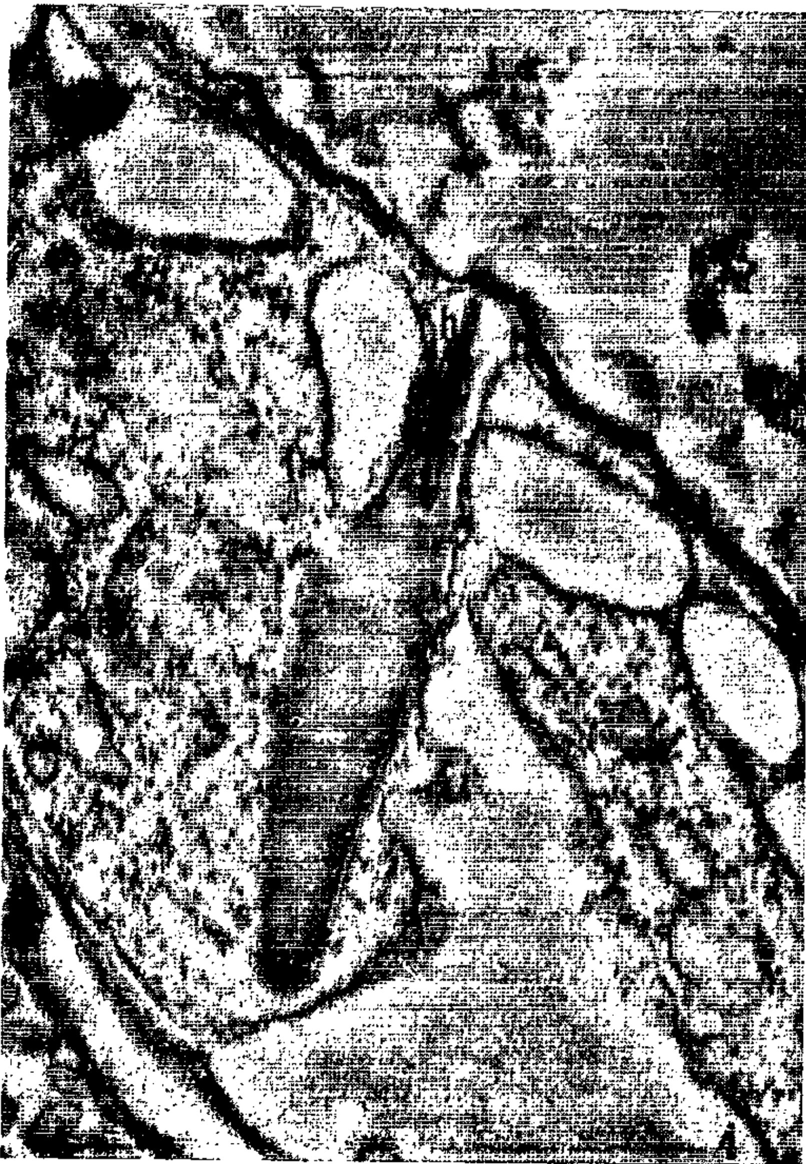
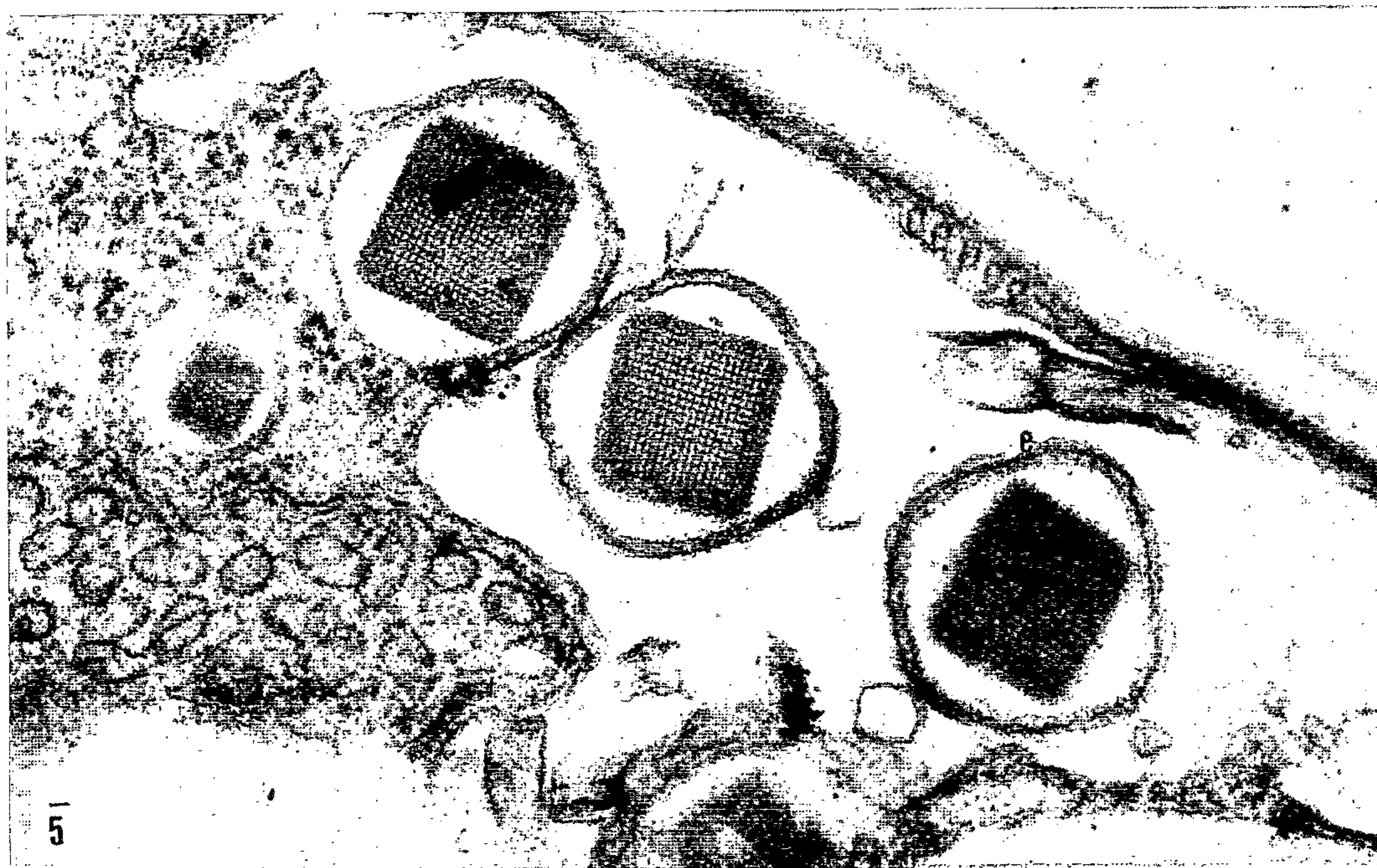


PLANCHE II.





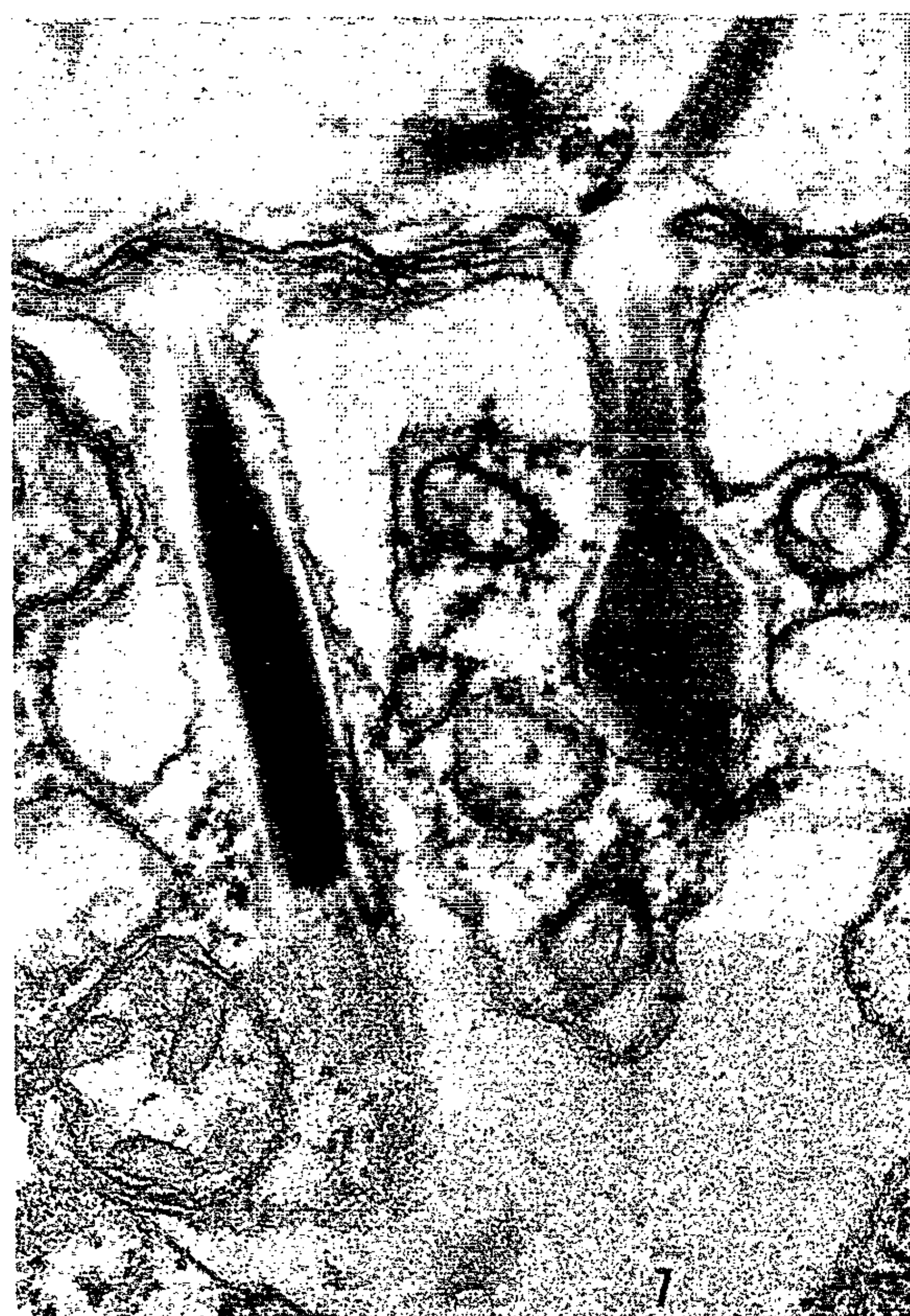


Fig. 5. — Coupes transversales de trichocystes de *Gymnodinium* montrant l'enveloppe de section quadrangulaire, le corps du trichocyste losangique et sa fibrillation d'allure paracristalline (G × 63 300).

Fig. 6. — Trichocystes éjectés de *Gymnodinium* après ombrage. On remarque la striation au pas de 340 Å (G × 27 500).

Fig. 7. — Éjection incomplète d'un trichocyste de *Oxyrrhis marina*. *A gauche*, la striation transversale de la pointe apicale (G × 105 000).

l'un et l'autre cas, les stries s'estompent à quelque distance du bord du trichocyste. Nous pensons que ce fait s'interprète précisement en fonction de la forme particulière du trichocyste et de l'épaisseur relative des coupes. Les stries, d'autre part, sont finement granuleuses, ce qui laisse penser que chacune d'elles correspond à la section d'une lame protéique fibrillaire. Le corps trichocystique apparaît donc composé de nombreux feuillets de fibres protéiques dont l'agencement complexe varie sans doute avec le stade de maturation des trichocystes. Nous ne pouvons malheureusement préciser actuellement ce fait, n'ayant pas observé jusqu'ici les modalités de la trichocystogenèse.

Dans le trichocyste dévaginé, le corps, d'un diamètre constant, est très allongé, aplati (largeur : 2 300 Å) et montre une striation régulière, marquée par des bandes transversales épaissies, denses et séparées par un espace clair. L'espacement moyen de deux bandes consécutives, mesuré d'axe en axe, est d'environ 340 Å, c'est-à-dire sensiblement inférieur à celui mesuré sur le corps trichocystique dévaginé d'un Infusoire. Chez *Oxyrrhis*, de très fines fibrilles réunissent entre elles les stries transversales. Aucune préparation microscopique ne nous a encore permis d'analyser dans le détail la structure fine des épaississements transversaux et nous ne savons dire s'ils se laissent décomposer, comme chez la Paramécie par exemple (Nemetschek, Hofmann et Wohlfarth-Bottermann ([12]) en stries élémentaires plus délicates.

En résumé, par leur morphologie, leur ultrastructure et leur mécanisme d'extrusion, par les remaniements moléculaires dont leur corps est le siège durant la phase d'extrusion, les trichocystes de Péridiniens sont étroitement apparentés à ceux des Infusoires Ciliés. Ils sont vraisemblablement beaucoup plus largement répandus chez les Dinoflagellés qu'on ne le suppose. Au seul examen des récentes microphotographies publiées par Afzelius et Halyarson ([13]), nous croyons pouvoir affirmer qu'ils existent chez *Noctiluca* et diverses espèces de *Cératium*. Nous identifions, en effet, les granules photogéniques décrits par nos collègues suédois à des trichocystes fibreux et non à des « scintillons » comparables à ceux isolés par de Sa et coll. ([14]), à partir de *Gonyaulax polyedra*.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

([1]) Avec la collaboration technique de Mme Françoise Escaig.

([2]) K. E. Wohlfarth-Bottermann, *Arch. für Protistenkunde*, 98, 1953, p. 168.

([3]) J. Dragesco, *Bull. Microsc. appl.*, 2, 1952, p. 148.

(4) M. A. Jakus, *J. exper. Zool.*, 100, 1945, p. 457.

(5) K. E. Wohlfarth-Bottermann, *Naturwiss.*, 37, 1950, p. 1.

(6) F. Krüger et K. E. Wohlfarth-Bottermann, *Mikroskop.*, 7, 1952, p. 121.

(7) K. Beyersdorfer et J. Dragesco, *Congrès de Microscopie électronique* (*Revue d'Optique*, Paris, 1952, p. 655).

(8) M. Knoch et H. König, *Naturwiss.*, 38, 1951.

(9) F. Krüger, K. E. Wohlfarth-Bottermann et G. Pfefferkorn, *Z. Naturforsch.*, 7, 1952.

(10) C. Rouiller et E. Fauré-Fremiet, *Bull. Micr. appl.*, 7, 1957, p. 135.

(11) E. Fauré-Fremiet, *Cahiers de Biologie marine*, 3, 1962, p. 61.

(12) T. Nemetschek, U. Hofmann et K. E. Wohlfarth-Bottermann, *Z. Naturforsch.*, 8 *b*, 1953.

(13) B. A. Afzélius et M. Halyarson, 3*rd Europ. reg. conf. on elec. Microsc.*, Prague, 1964, p. 175.

(14) R. de Sa, J. W. Hastings et A. E. Vatter, *Science*, 141, 1963, p. 1269.

(*Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie, C. N. R. S., 105, boulevard Raspail, Paris, 6e.*)

BIOPHYSIQUE. — *Sur un nouveau mode d'utilisation des centrifugeuses analytiques* (1). Note (*) de MM. **René Cohen** et **Christian W. Hahn**, présentée par M. René Lucas.

Nous rappelons le principe de notre méthode (2) qui permet de déterminer le coefficient de sédimentation *s* du complexe enzyme-substrat(s) formé par une enzyme dont on ne dispose que de quantités très faibles (moins de 1 μg) pouvant même être contenues dans des préparations très impures. Nous donnons ici une technique de calcul conduisant des données de l'expérience à une valeur approchée de *s*; nous présentons un exemple expérimental et discutons brièvement la précision.

Nous avons récemment décrit une nouvelle méthode de centrifugation analytique applicable à certaines enzymes; elle permet de déterminer leur coefficient de sédimentation, *s*, en n'utilisant qu'une quantité de l'ordre du microgramme d'enzyme. Cette dernière peut même être contenue dans une préparation très impure où elle ne représente qu'une faible fraction de la masse totale des macromolécules présentes (2).

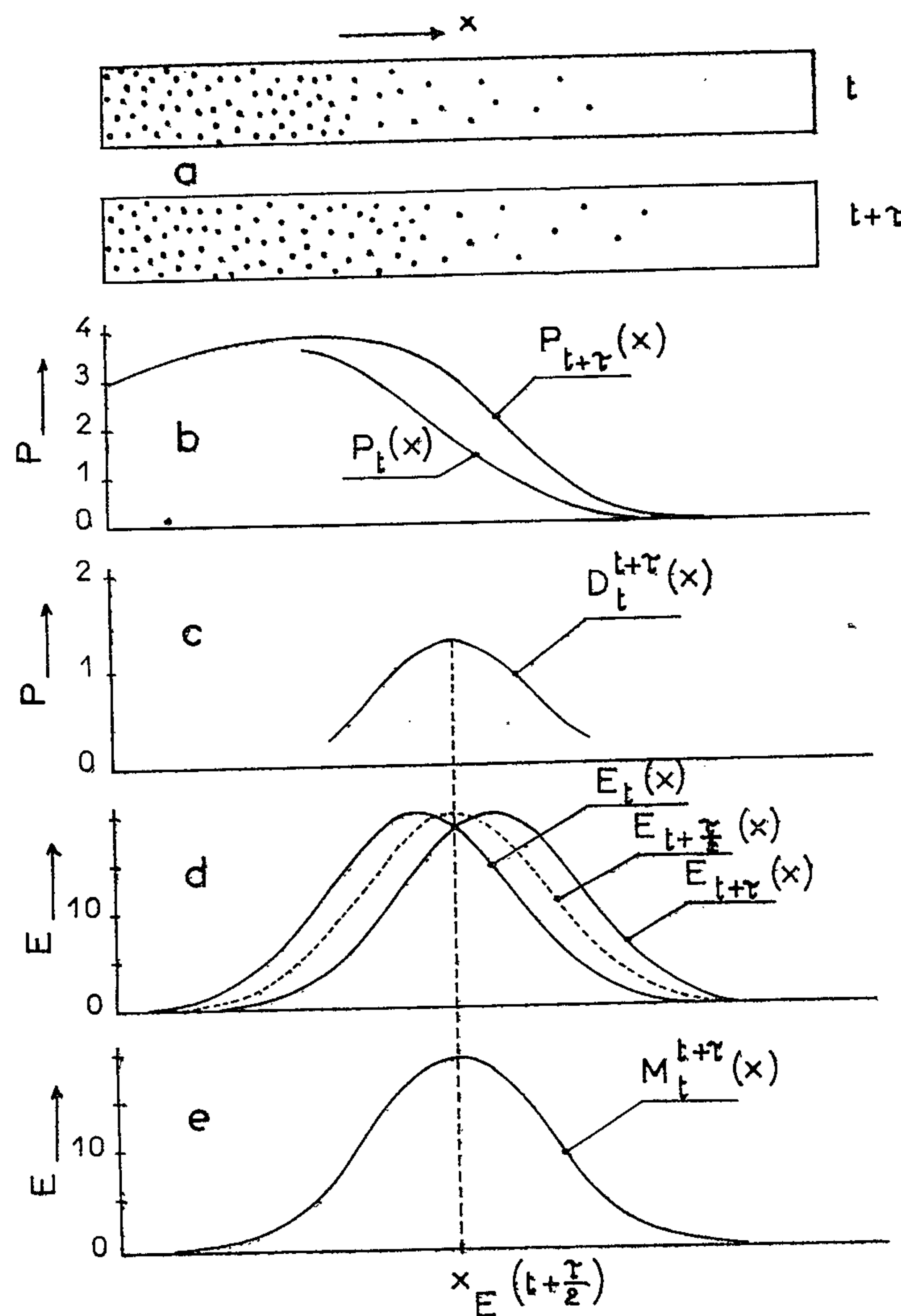
En pratique, on dépose pendant la centrifugation, dans une cellule spéciale, une couche « mince » (quelques microlitres) d'une solution de l'enzyme *sur* une autre solution (environ 0,5 ml) contenant les substrats de la réaction enzymatique. Pendant la centrifugation la couche progresse, effectue la réaction et laisse derrière elle des molécules des produits de cette dernière. Notre méthode est applicable dans les cas où l'un de ces produits, P, absorbe spécifiquement une lumière de couleur déterminée; on photographie alors la distribution du produit P dans la cellule de centrifugation à l'aide de cette lumière.

Si cette technique de centrifugation est simple, l'interprétation quantitative des photographies est complexe et difficile. Il nous a semblé utile de présenter dans cette Note le procédé que nous utilisons provisoirement et qui nous permet déjà d'obtenir une valeur approchée s^* du coefficient de sédimentation *s* de l'enzyme étudiée.

Le problème. — Le choix des conditions expérimentales sera présenté et discuté dans un Mémoire détaillé; disons seulement que la densité optique des photographies se place toujours à l'intérieur de la région linéaire de la courbe sensitométrique de l'émulsion utilisée. Une photographie prise au temps t (*fig.* 1 *a*) est alors traduite, à l'aide d'un photodensitomètre enregistreur, en une courbe $P_t(x)$ (*fig.* 1 *b*) représentant au temps t, la distribution de la concentration du produit P en fonction de x (distance à l'axe de rotation). Ce qui nous importe ce sont, en fonction du temps, les distributions $E_t(x)$ (*fig.* 1 *d*) de la concentration de l'enzyme. Ces distributions sont gaussiennes (3), mais il nous suffit pour ce qui suit d'admettre qu'elles sont symétriques par rapport à leur maximum. Il est impossible d'observer directement ces distributions. A partir des courbes expérimentales $P_t(x)$ nous devons retrouver, sinon les courbes $E_t(x)$,

du moins les positions successives $\hat{x}_E(t)$ de leur maximum, c'est-à-dire du « centre » de la couche d'enzyme. Connaissant la vitesse angulaire, la valeur de s^* s'obtient immédiatement à partir des valeurs de $\hat{x}_E(t)$.

INTERPRÉTATION NUMÉRIQUE SIMPLIFIÉE DES DONNÉES EXPÉRIMENTALES. — *Conditions de validité.* — 1° Les concentrations initiales des substrats sont telles qu'en toute zone de la cellule et *après passage de la*



couche d'enzyme, les concentrations résiduelles sont encore saturantes pour la réaction enzymatique.

2° L'enzyme ne s'inactive pas pendant la durée de l'expérience.

Hypothèses simplificatrices. — *a.* Entre deux photographies successives, la couche sédimente sans changer de forme (*fig.* 1 *d*); ceci revient à négliger la dilution radiale et la diffusion de l'enzyme pendant l'intervalle de temps qui sépare deux photographies successives (en général 2 mn).

b. Le produit P ne sédimente pas et ne diffuse pas pendant l'intervalle de temps considéré plus haut.

Détermination de s^*. — A partir de deux distributions $P_t(x)$ et $P_{t+\tau}(x)$ (*fig.* 1 *b*) correspondant aux deux photographies successives prises respectivement aux temps t et $t+\tau$ (*fig.* 1 *a*), il est possible de calculer la distribution différentielle ([4]) $D_t^{t+\tau}(x) = P_{t+\tau}(x) - P_t(x)$ (*fig.* 1 *c*), représentant la variation de la concentration du produit P pendant l'intervalle de temps τ. Cette variation tient surtout à trois causes : les deux premières sont la sédimentation et la diffusion, pendant l'intervalle de temps τ, du produit P *existant déjà au temps t*; la dernière est la réaction enzymatique. L'hypothèse *b* nous autorise à négliger les deux premières causes (ainsi que l'effet de la géométrie sectorielle de la cellule). Nous considérons donc que la distribution différentielle $D_t^{t+\tau}(x)$ n'est due qu'à la création de nouvelles molécules du produit P par l'enzyme entre les temps t et $t+\tau$.

Dans ces conditions il est aisé de montrer que la position du maximum de $D_t^{t+\tau}(x)$ coïncide avec $\hat{x}_E[t+(\tau/2)]$, c'est-à-dire avec la position du centre de la couche d'enzyme au milieu de l'intervalle de temps qui sépare les deux photographies successives : en effet la couche se déplace et en tout point x la concentration de l'enzyme varie avec le temps; soit alors $M_t^{t+\tau}(x)$ la distribution de la concentration moyenne d'enzyme entre t et $t+\tau$. Par ailleurs, si les deux conditions énoncées plus haut sont respectées, la quantité de produit P créée en un point x au temps t est proportionnelle à $E_t(x)$. De tout ce qui précède il résulte évidemment que la quantité *totale* de produit créée en x entre les temps t et $t+\tau$ est proportionnelle à la concentration moyenne de l'enzyme en x pendant le même temps, ce qui s'écrit :

$$D_t^{t+\tau}(x) = a M_t^{t+\tau}(x), \qquad (a = \text{Cte}). \tag{1}$$

Mais les distributions $E_t(x)$ n'étant pas connues, il n'est pas possible de calculer les $M_t^{t+\tau}(x)$; on sait cependant [compte tenu des propriétés de symétrie et d'invariance de forme des courbes $E(x)$], que la distribution $M_t^{t+\tau}(x)$ (*fig.* 1 *e*) présente elle aussi un maximum par rapport auquel elle est symétrique et dont la position coïncide avec $\hat{x}_E[t+(\tau/2)]$, position du maximum de $E_{t+(\tau/2)}(x)$, c'est-à-dire du centre de la couche au milieu de l'intervalle de temps τ. Il en découle, puisque les distributions $M(x)$ et $D(x)$ sont affines [éq. (1)] le résultat suivant, déjà énoncé plus haut : *la position du maximum de la distribution différentielle* $D_t^{t+\tau}(x)$ *est celle du centre de la couche d'enzyme au temps* $t+(\tau/2)$.

Résultats expérimentaux. — Nous donnons ici un exemple tiré de l'étude d'une préparation commerciale (produit Sigma) de glucose-6-phosphate deshydrogénase; la couche contenait 1 µg de protéines dont seulement 0,02 µg de l'enzyme étudiée. Plusieurs centrifugations ont été effectuées, les unes à 60 000 t/mn, les autres à 42 000. En appliquant la méthode approchée que nous venons de présenter, nous avons obtenu les valeurs suivantes : $s^*_{20,w} = 6,30 \pm 0,05$ S à 60 000 t/mn et $s^*_{20,w} = 6,32 \pm 0,06$ S à 42 000. Le détail de ces expériences ainsi que la comparaison

de ces valeurs à celles qui ont été déterminées par d'autres auteurs seront rapportés ailleurs.

DISCUSSION. — L'approximation utilisée ici est *a priori* très criticable, les hypothèses adoptées pouvant paraître inacceptables. Cependant des résultats très préliminaires pour l'obtention desquels nous avons tenu compte de la diffusion et de la sédimentation du produit observable P (ici le TPNH) ainsi que la diffusion de l'enzyme, semblent indiquer, au moins pour le système enzymatique étudié ici, que l'introduction des hypothèses simplificatrices n'entraîne qu'une erreur systématique de l'ordre du pour-cent. Il est par ailleurs remarquable que les valeurs de s^* obtenues après centrifugation aux deux vitesses angulaires indiquées, soient pratiquement égales : à 42 000 t/mn, la couche sédimente deux fois plus lentement qu'à 60 000, alors que les phénomènes de diffusion (dont l'omission dans notre analyse est la cause essentielle de l'erreur systématique mentionnée plus haut) ne dépendent pas de la vitesse angulaire; changer cette dernière revient donc à faire varier l'importance relative des phénomènes de sédimentation et de diffusion; comme nous négligeons ces derniers, changer la vitesse angulaire revient donc à faire varier l'importance relative de l'erreur précédente, c'est-à-dire, à faire varier s^*. L'absence d'une variation observable de s^* dans les expériences précédentes confirme la faible valeur de l'erreur indiquée [5].

(*) Séance du 8 février 1965.

[1] Ce travail a bénéficié de l'aide de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique, et du Commissariat à l'Énergie atomique.

[2] R. COHEN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3513.

[3] J. VINOGRAD, R. BRUNNER, R. KENT, et J. WEIGLE, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S.*, 49, 1963, p. 902.

[4] Par « distribution différentielle » il faut entendre distribution de la différence *finie* $P_{t+\tau}(x) - P_t(x)$.

[5] La collaboration de Mlle Annick Guillemont nous a été précieuse tout au long de ce travail.

(*Laboratoire d'Enzymologie, C. N. R. S.*
Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

BIOPHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Complexes par transfert de charge entre les nucléosides et nucléotides des acides nucléiques et le chloranil.* Note (*) de MM. **Jules Duchesne**, **Paul Machmer** et **Marcel Read**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les auteurs mettent en évidence la formation de complexes par transfert de charge entre certains constituants des acides nucléiques et le chloranil. L'étude de ces complexes est fondée sur l'analyse de leurs spectres optiques caractéristiques et, dans certaines cas, des raies de résonance de spin électronique auxquelles ils donnent lieu. Les valeurs relatives des énergies d'activation sont estimées et une loi de complémentarité, qui paraît générale, est dégagée et explique, au moins partiellement, l'origine de la complémentarité de type Watson-Crick.

En dépit du rôle que les complexes par transfert de charge devaient être appelés à jouer en biologie selon les anticipations de Duchesne (1) et Szent-Györgyi (2), et malgré l'obtention de résultats positifs dans un certain nombre de cas (3), l'attention ne s'était jusqu'ici que très peu concentrée sur les composantes des acides nucléiques. Le but de cette Note est de démontrer la possibilité de produire de tels complexes entre les nucléosides, d'une part, les nucléotides, d'autre part, et le chloranil, qui est un bon accepteur, et d'en étudier les caractéristiques.

Pour atteindre le but poursuivi, l'adénosine, la guanosine, la désoxycytidine et la thymidine, d'une part, les acides adénylique et guanylique, la désoxycytidine-5′ monophosphate et la thymidine-5′ monophosphate, d'autre part, furent dissous séparément, avec le chloranil, dans le diméthylsulfoxyde, à la température ordinaire.

Considérons d'abord le cas des nucléosides. Pour les dérivés des bases puriques, adénine et guanine, un changement de couleur, de jaune à rouge et vert respectivement, atteint son maximum d'intensité 15 mn et 8 h environ après le mélange, tandis que, pour les dérivés des bases pyrimidiques, un phénomène analogue se produit après 40 h pour la thymine, et après 72 h, pour la cytosine.

Pour les nucléotides, les solutions correspondant aux bases puriques évoluent vers le rouge et le brun respectivement et atteignent leur maximum d'intensité après 2 h (acide adénylique) et 6 h (acide guanylique). Des variations analogues de couleur se produisent pour les dérivés pyrimidiques, avec des délais de 2 h pour la cytosine et 6 h pour la thymine.

On a, dès lors, enregistré, au moyen d'un spectrophotomètre Cary, les nouvelles bandes d'absorption caractérisant de manière univoque le rôle essentiel joué par les transferts de charge. Le tableau ci-après donne les limites approximatives des bandes du côté des grandes longueurs d'onde, ainsi que la position de leurs maximums d'intensité. Quant aux largeurs,

elles n'ont pas été mentionnées, en raison d'un recouvrement avec l'absorption propre du chloranil, qui s'étend jusqu'à 4 700 Å.

L'examen du tableau met en évidence l'évolution du degré de stabilité des différents complexes, puisqu'il semble que, pour un accepteur unique, celle-ci doit être d'autant plus élevée que la bande de transfert se situe à une plus grande longueur d'onde ([4]).

Complexes.	Limites des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'onde (Å).	Maximums d'absorption (Å).
Adénosine-Chloranil	∼6 000	4 800
Guanosine-Chloranil	∼7 900	6 100
Désoxycytidine-HCl-Chloranil	∼5 700	Mal défini
Thymidine-Chloranil	∼5 600	»
Acide adénylique-Chloranil	∼6 000	5 000
Acide guanylique-Chloranil	∼7 900	5 700
Désoxycytidine-5′ monophosphate-Chloranil	∼6 000	Mal défini
Thymidine-5′ monophosphate-Chloranil	∼7 800	5 500

Il est spécialement intéressant de remarquer, d'autre part, la diversité des délais dans les changements de couleur, car ceux-ci doivent traduire, dans une certaine mesure, la dispersion des énergies d'activation. On constate effectivement que, dans les deux séries considérées, apparaît une remarquable complémentarité de ces grandeurs, correspondant très exactement à la complémentarité du type Watson-Crick ([5]), puisque aussi bien lorsqu'une des composantes d'une paire de bases se caractérise par une énergie d'activation élevée, l'autre présente une énergie d'activation relativement faible. Ce fait, que nous retrouvons identiquement pour d'autres accepteurs tels que le tétracyanoéthylène et la dichlorodicyanobenzoquinone, exprime, selon nous, une loi très générale de la sélection naturelle régissant l'organisation des paires de bases, en vue d'une protection envers l'action perturbatrice des agents chimiques extérieurs.

Pour confirmer davantage l'existence d'un transfert de charge, comme mode essentiel de liaison des complexes en cause, on a tenté d'observer, à la température de 190°K, leurs spectres de résonance paramagnétique électronique en faisant usage d'un spectromètre Varian de type 4502-06. On a effectivement réussi à mettre en évidence, dans les seuls cas de la thymidine et de la thymidine-5′ monophosphate, une raie de résonance (singulet) très intense, caractérisée par un g égal à 2,003, et par une largeur d'environ 4 gauss.

Les autres systèmes ont également présenté des raies de résonance, mais il a été nécessaire de substituer, au chloranil, un accepteur plus énergique comme le tétracyanoéthylène. Tout cet ensemble de résultats fournit non seulement la preuve décisive qu'il s'agit bien de transferts

de charge, mais aussi que la fraction d'électron transférée peut souvent être très importante.

Des expériences complémentaires effectuées dans notre laboratoire incluent notamment l'étude de l'action des agents mutagènes sur les acides nucléiques et leurs constituants. Les résultats préliminaires obtenus indiquent déjà un mécanisme analogue à celui décrit ci-dessus.

(*) Séance du 8 février 1965.

(1) J. Duchesne, *Revue universelle des Mines*, Liège, 10, n° 1, 1954, p. 1.

(2) A. Szent-Györgyi, *Introduction to a Submolecular Biology*, Academic Press, Londres, 1960.

(3) B. Pullman et A. Pullman, *Quantum Biochemistry*, Interscience, New York, 1963.

(4) G. Briegleb, *Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe*, Springer-Verlag, Berlin, 1961.

(5) J. D. Watson et F. H. C. Crick, *Nature*, 171, 1953, p. 737 et 964.

(*Département de Physique atomique et moléculaire de l'Université de Liège, Institut d'Astrophysique, Cointe-Sclessin, Belgique.*)

PHARMACOLOGIE. — *L'action adrénalinogène de l'ion potassium, diminuée par le* P-286 *et le* P-275 ([1]) *est rétablie par la morphine; l'hypertension acétylcholinique est et demeure inversée.* Note (*) de M. **René Hazard** et Mme **Annick Rénier-Cornec**, présentée par M. Léon Binet.

Robert W. Gardier et coll. ([2]) ont montré que le P-286 et le P-275 produisent le blocage de la médullaire surrénale sans porter leurs effets sur le ganglion sympathique. Ces corps présentent donc un intérêt direct pour les recherches que nous poursuivons sur le lieu et sur les modalités d'action de l'ion K au niveau de cette médullaire.

Nous avons constaté que le P-286, injecté au chien chloralosé aux doses parfois répétées de 2 à 10 mg/kg par la voie intraveineuse, diminue nettement presque jusqu'à la supprimer l'action hypertensive provoquée par l'injection intraveineuse de KCl (0,015 g/kg) (*fig.*, 2 et 4).

Dans les mêmes conditions, chez le même animal chloralosé, l'adrénaline injectée subit une réduction de son action hypertensive, sensiblement égale à celle que subit KCl (*fig.*, 1 et 3).

Ce fait pourrait faire penser que, dans nos conditions opératoires, le P-286 ne diminue l'action de KCl que parce qu'il diminue celle de l'adrénaline que l'ion K a lui-même fait sécréter.

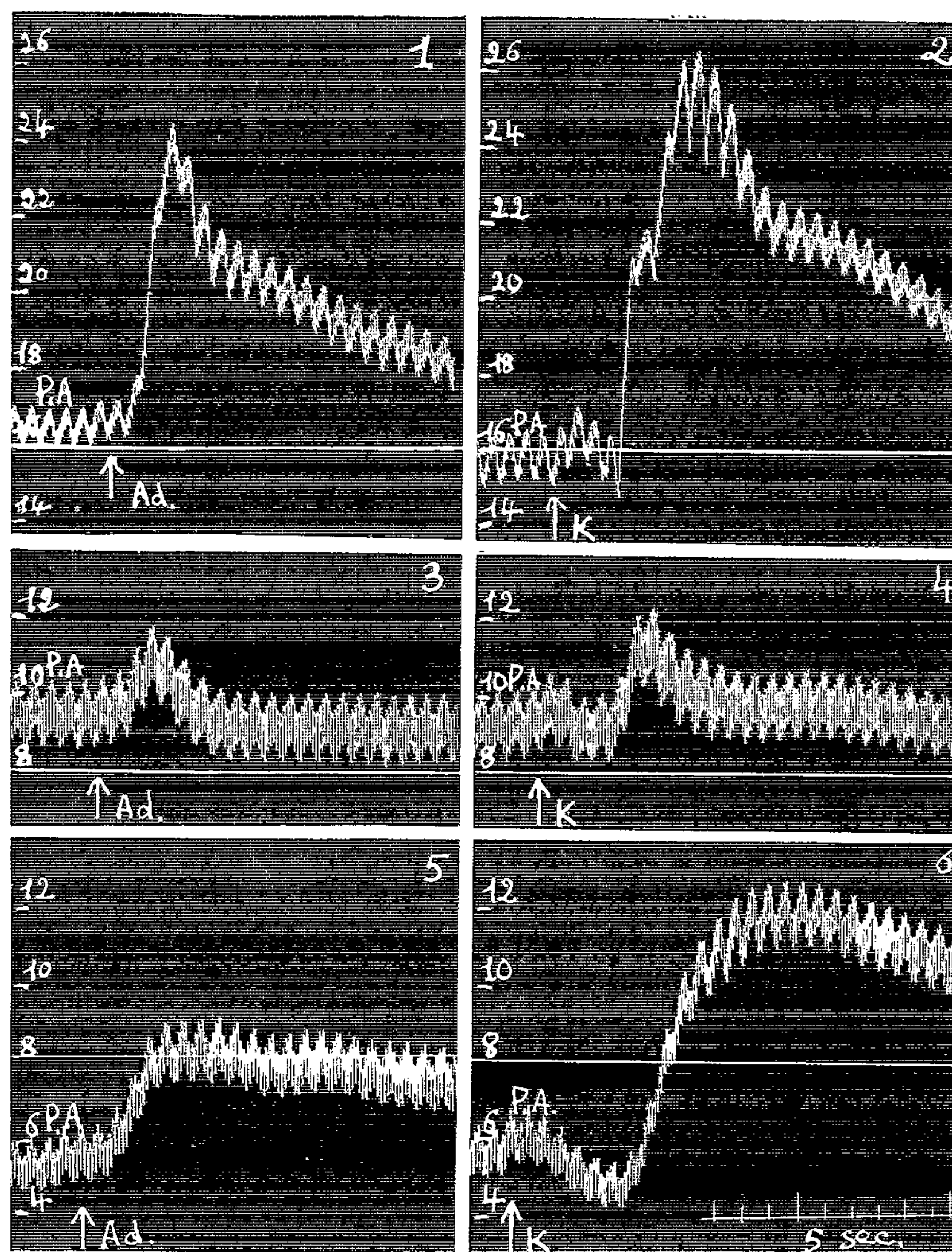
Cependant R. W. Gardier et ses collaborateurs ont constaté que l'adrénaline injectée conserve chez le chien anesthésié au pentobarbital toute son activité hypertensive.

L'emploi du chloralose dans nos expériences explique-t-il cette divergence ? A la vérité, en utilisant le pentobarbital nous avons constaté que le P-286, même à des doses assez faibles (2 mg/kg) et répétées, diminue autant que chez le chien chloralosé à la fois l'effet hypertenseur de KCl et celui de l'adrénaline; nous avons observé une fois l'inversion de celle-ci. La divergence de nos résultats d'avec ceux de R. W. Gardier et coll. en ce qui concerne l'adrénaline reste donc, dans l'état actuel de nos recherches, inexpliquée.

En ce qui concerne l'acétylcholine, nous avons constaté, comme ces auteurs, que son action hypertensive en présence d'atropine est facilement inversée par le P-286 chez le chien anesthésié au pentobarbital, comme au chloralose.

Ce qui semble confirmer que le P-286 exerce bien une action spécifique d'arrêt sur l'adrénalinogenèse provoquée par KCl est le fait que la morphine, dont nous avons montré l'effet renforçateur sur cette adrénalinogenèse ([3]), combat efficacement l'inhibition portée par le P-286. Lorsque celui-ci a sensiblement diminué l'action hypertensive de KCl, le chlorhydrate de morphine à la dose de 5 à 10 mg/kg la rétablit progressivement (*fig.*, 4 et 6) et quelquefois la rend même plus forte qu'à l'état

normal. L'adrénaline diminuée par le P-286 récupère partiellement son action (*fig.*, 3 et 5) mais ce renforcement relatif est en général inférieur à celui que subit KCl.



Chien ♀, 5 kg. Chloralosé. Respiration artificielle. Vagotomie double. Atropiné (0,002 g de sulfate d'atropine par kilogramme). Pression carotidienne avec repères en centimètres de mercure. L'animal reçoit par la voie intraveineuse en 1, 3 et 5 en Ad., 1 µg d'adrénaline par kilogramme; en 2, 4 et 6 en K, 0,015 g de KCl par kilogramme. Entre 2 et 3 deux injections de 0,01 g/kg de P-286. Entre 4 et 5, deux injections de 0,01 g/kg de chlorhydrate de morphine.

En bas à droite, les temps en 5 s.

L'acétylcholine, après son inversion par le P-286, demeure hypotensive malgré les doses élevées de morphine.

Le P-275, aux doses de 2 à 10 mg/kg, se comporte, chez le chien chloralosé, comme le P-286 à l'égard de KCl, de l'adrénaline, de l'acétylcholine et de la morphine.

Ainsi le P-286 et le P-275 diminuent l'action hypertensive du chlorure de potassium; la morphine en favorisant l'adrénalinogenèse rétablit cette action. Au contraire, l'action hypertensive de l'acétylcholine est inversée par ces deux produits et cette inversion n'est pas combattue par la morphine.

Un nouvel élément de dissociation entre l'effet adrénalinogène de l'ion potassium et celui de l'acétylcholine s'ajoute ainsi à ceux que nous avons déjà signalés ([4]).

(*) Séance du 8 février 1965.

([1]) Le P-286 est la N, N-diisopropyl-N'-isoamyl-N'-diéthylaminoéthyl-urée. Le P-275 est la N, N-diisopropyl-N'-*n*-butyl-N'-diéthylamino-éthylurée. Ces deux produits nous ont été offerts par M. Lawrence C. Weaver des Laboratoires Pitman-Moore d'Indianapolis.

([2]) R. W. Gardier, B. E. Abreu, Mlle A. B. Richards et H. C. Herrlich, *J. Pharm. and Exper. Ther.*, 130, 1960, p. 340-345.

([3]) R. Hazard et Mme A. Rénier-Cornec, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2750.

([4]) R. Hazard et Mme A. Rénier-Cornec : *a. Comptes rendus*, 259, 1964, p. 241 et 260, 1965, p. 352; *b. Arch. Int. Pharm. Ther.* (sous presse).

(*Institut de Pharmacologie, Faculté de Médecine, 21, rue de l'École-de-Médecine, Paris, 6e.*)

GÉNÉTIQUE MICROBIENNE. — *Analyse génétique fonctionnelle de l'épisome sexuel d'*Escherichia coli K 12 ([1]). Note ([*]) de MM. **François Cuzin** et **François Jacob**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Différentes mutations de l'épisome sexuel *F*, soit à l'état autonome, soit à l'état intégré, ont été isolées. L'étude de souches hébergeant deux facteurs sexuels différents, sauvages ou mutants, permet une analyse fonctionnelle de l'épisome.

La différenciation sexuelle d'*Escherichia coli* K 12 est déterminée par l'épisome *F* ([2]); les bactéries qui hébergent ce facteur se comportent comme des mâles : elles peuvent accomplir un ensemble de fonctions aboutissant, au cours des croisements, à l'appariement spécifique avec des bactéries femelles et à la mobilisation de matériel génétique. Le facteur sexuel comporte plusieurs unités fonctionnelles qui permettent le transfert de matériel génétique pendant les croisements et gouvernent la multiplication de l'épisome [([3]), ([4])].

L'analyse fonctionnelle d'un ensemble de gènes exige l'emploi de souches diploïdes pour ces gènes ([5]). On peut alors constituer des souches portant simultanément, soit un allèle sauvage et un allèle muté d'un même gène, soit deux mutations obtenues indépendamment. Le premier type d'expérience met en évidence le caractère dominant ou récessif de l'allèle muté par rapport au type sauvage, le second permet de montrer quelles combinaisons de deux mutations donnent une *complémentation* qui restaure le phénotype sauvage chez le diploïde. Un diploïde portant deux mutations a et b en position *trans* ($a^+b/a\,b^+$) peut présenter, soit le phénotype sauvage — et l'on en conclura que a et b appartiennent à deux unités fonctionnelles différentes — soit le phénotype mutant — et l'on en conclura que a et b affectent la même unité fonctionnelle.

Nous avons utilisé des souches hébergeant deux épisomes sexuels différents. Dans ce type d'expériences, ces souches sont l'équivalent de diploïdes pour le facteur *F*. Elles sont dérivées du *Hfr AB* 311 qui, outre l'épisome *F* intégré, peut héberger l'épisome $F\text{-}Lac^+$ à l'état autonome ([6]). La souche *AB* 311 porte une mutation chromosomique Lac^-; par croisement avec une souche donatrice $F\text{-}Lac^+$, on isole des recombinants Lac^+, parmi lesquels existent des clones *Hfr* ($F\text{-}Lac^+$).

Sur l'épisome $F\text{-}Lac^+$, des mutations ($F_t\text{-}Lac^+$) bloquent à haute température la multiplication autonome de l'épisome; elles diminuent simultanément l'efficacité du transfert de l'épisome autonome et de la séquence chromosomique correspondante [*O Pro L* . . . ([7])] ([3]).

Des mutations indépendantes (Hfr_d) affectant la capacité de transfert au cours des croisements ont d'autre part été obtenues sur l'épisome intégré de la souche *Hfr AB* 311 : après action d'un agent mutagène

(ultraviolet, méthylnitronitrosoguanidine), des clones ont été isolés qui ne transfèrent plus à haute fréquence la séquence chromosomique caractéristique *O His Try Pro* ... ([7]). Les propriétés de ces souches *Hfr défectives* les distinguent du type sexuel F^- : croisées avec des bactéries mâles de type sauvage, ces bactéries ne produisent de recombinants qu'à très basse fréquence; les souches Hfr_d ne sont pas non plus F^+ : elles peuvent en effet transférer encore la séquence chromosomique caractéristique du *Hfr* d'origine *AB* 311, mais avec une fréquence très réduite (10^{-3} à 10^{-6} de celle observée avec le type sauvage). Beaucoup des mutations Hfr_d indépendamment obtenues sont phénotypiquement différentes : la fréquence du transfert chromosomique résiduel, la sensibilité au phage f_2 (spécifique des bactéries mâles) varient suivant les mutants.

1. *Souches Hfr_d portant un épisome F-Lac⁺ sauvage.* — A partir des mutants défectifs de la souche *AB* 311, ont été isolées des souches portant l'épisome *F-Lac⁺* sauvage. Les propriétés de ces souches Hfr_d (*F-Lac⁺*) diffèrent selon la mutation Hfr_d : sur 76 mutants indépendants étudiés, 64 sont fonctionnellement restaurés par l'épisome *F-Lac⁺* sauvage. Par croisement, ces souches transfèrent à haute fréquence, et l'épisome autonome, et la séquence chromosomique caractéristique du *Hfr AB* 311. Ces bactéries sont phénotypiquement identiques aux bactéries *Hfr* (*F-Lac⁺*) sauvages. La mutation défective reste cependant présente dans l'épisome intégré : si l'épisome *F-Lac⁺* est perdu (spontanément ou en présence d'acridine), on retrouve le phénotype défectif Hfr_d; si, d'autre part, après croisement entre une souche Hfr_d(*F-Lac⁺*) et une souche F^-, on sélectionne des recombinants ayant reçu du parent *Hfr* un site chromosomique proche de l'épisome intégré, une fraction de ces recombinants est F^-, mais les autres sont de type Hfr_d. Ce phénomène de coopération indique que chacun de ces 64 mutants défectifs Hfr_d est incapable de synthétiser un produit diffusible nécessaire au transfert génétique à haute fréquence, produit qui peut être fourni par l'épisome autonome de type sauvage. Un phénomène analogue de coopération a déjà été observé entre un mutant défectif du *Hfr* « Cavalli » et le facteur colicinogène *I* ([8]).

Un autre type de mutant Hfr_d ne peut être fonctionnellement restauré par l'épisome *F-Lac⁺* de type sauvage (*voir* tableau I, Hfr_d *AB* 311-*NG* 12); lors des croisements, les souches Hfr_d (*F-Lac⁺*) de ce type transfèrent à haute fréquence l'épisome autonome et la séquence chromosomique correspondante *O Pro L* ..., mais non la séquence *O His Try* ... caractéristique du *Hfr AB* 311 original. Les propriétés de ces mutations suggèrent qu'elles n'affectent pas la synthèse d'un produit diffusible, mais qu'elles n'agissent qu'en position *cis*, c'est-à-dire sur la structure génétique à laquelle elles appartiennent.

2. *Souches Hfr de type sauvage portant un mutant thermosensible F_t-Lac⁺.* — Par croisement et sélection à basse température, nous avons obtenu des souches *Hfr* portant les différents épisomes mutants F_t (*Lac⁺*) dont la

réplication est bloquée à haute température. Dans tous les cas l'épisome autonome se multiplie à haute température dans la souche *Hfr* (F_t-*Lac*$^+$). La mutation reste présente : après transfert par croisement de l'épisome de ces souches à des bactéries F^-, celles-ci acquièrent le phénotype F_t-*Lac*$^+$.

Les mutants F_t paraissent donc bien incapables de synthétiser à haute température un produit diffusible spécifique, nécessaire à la réplication de l'épisome autonome, produit qui peut être fourni par l'épisome intégré. A la différence des phages tempérés, l'intégration du facteur sexuel *ne correspond pas* à une répression des fonctions nécessaires à la multiplication autonome.

3. *Souches* Hfr_d *hébergeant un épisome mutant* F_t-*Lac*$^+$. — Par croisements, une série de souches a été isolée où sont réalisées les différentes combinaisons de deux mutations épisomiques : l'une, défective, sur l'épisome intégré; l'autre, thermosensible, sur l'épisome autonome. Selon la combinaison, l'une ou l'autre des situations suivantes a été trouvée (*voir* tableau I) :

TABLEAU I.

Épisome intégré (*Hfr*).		Épisome autonome (*F-Lac*$^+$).			
Type.	Sensibilité au phage f_2.	Sauvage.	*t* 62.	*t* 108.	*t* 114.
AB 311 sauvage	S	+	+	+	+
» *NG* 28, *NG* 40	S	+	+	—	+
» *NG* 2, *NG* 82	R	+	—	—	+
» *NG* 78	R	+	+	+	+
» *NG* 67	S	+	+	+	+
» *NG* 12	R	X			

+, phénotype *Hfr* sauvage ET *F-Lac*$^+$ sauvage;
—, phénotype Hfr_d ET F_t-*Lac*$^+$;
X, transfert à haute fréquence de l'épisome autonome, mais non de la séquence caractéristique du *Hfr AB* 311.

— ou bien on n'observe aucune complémentation : d'une part, la souche Hfr_d (F_t-*Lac*$^+$) perd l'épisome autonome par croissance à haute température, d'autre part elle ne transfère pas à haute fréquence la séquence des gènes chromosomiques caractéristique du *Hfr*; ceci suggère que les deux mutations appartiennent à une même unité de fonction;

— ou bien la souche Hfr_d (F_t-*Lac*$^+$) a le phénotype sauvage (par *complémentation*) : d'une part, l'épisome autonome se multiplie à haute température; d'autre part, la séquence chromosomique du *Hfr* est transférée à haute fréquence par croisement. Là encore, on peut vérifier que les deux mutations restent présentes : d'une part, après transfert par croisement de l'épisome autonome à une souche F^-, celle-ci est de phénotype F_t-*Lac*$^+$; d'autre part, si la souche Hfr_d (F_t-*Lac*$^+$) perd (spontanément ou après traitement par l'acridine) son épisome autonome, elle perd aussi la capacité de transférer ses gènes chromosomiques à haute fréquence; les mutations en présence semblent empêcher la synthèse de produits

cytoplasmiques *distincts* et affecter des unités génétiques fonctionnelles différentes.

Nous n'avons utilisé que quelques-uns des mutants isolés. Mais ces résultats définissent déjà plusieurs unités fonctionnelles indépendantes : une même unité de fonction correspond aux mutations *t* 108, *NG* 28 et *NG* 40, une seconde à la mutation *t* 62, d'autres unités indépendantes portent les mutations *t* 114 et *NG* 78. Deux mutations (*NG* 2 et *NG* 82) affectent simultanément deux unités fonctionnelles : ces altérations génétiques pléiotropes peuvent être des délétions, des mutations polaires d'un opéron, ou encore des mutations de gènes régulateurs.

L'application systématique de cette méthode d'analyse à des mutations épisomiques semble permettre d'analyser les différentes fonctions génétiques grâce auxquelles l'épisome sexuel peut se multiplier de façon indépendante et conférer aux bactéries qui l'hébergent le phénotype mâle.

(*) Séance du 8 février 1965.

(1) Ce travail a bénéficié de l'aide de la « National Science Foundation » des États-Unis d'Amérique et du Fonds de Développement à la Recherche Scientifique et Technique.

(2) L. L. CAVALLI-SFORZA, J. LEDERBERG et E. M. LEDERBERG, *J. Gen. Microb.*, 8, 1953, p. 89; W. HAYES, *J. Gen. Microb.*, 8, 1953, p. 72.

(3) F. JACOB, S. BRENNER et F. CUZIN, *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.*, 18, 1963, p. 329.

(4) Y. HIROTA, Y. NISHIMURA, F. ØRSKOV et I. ØRSKOV, *J. Bact.*, 87, 1964, p. 341.

(5) G. PONTECORVO, *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.*, 21, 1956, p. 171.

(6) F. CUZIN, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4211.

(7) Gènes de biosynthèse de l'histidine (*His*), du tryptophane (*Try*), de la proline (*Pro*), de la leucine (*L*). *O*, origine de la séquence transférée.

(8) R. C. CLOWES, *Bioch. Bioph. Res. Comm.*, 13, 1963, p. 449.

(*Service de Génétique microbienne, Institut Pasteur, Paris.*)

IMMUNOLOGIE. — *Influence de la thymectomie suivie d'une irradiation X et d'une restauration isologue, sur le taux des immunoglobulines chez la Souris.* Note (*) de MM. **Hervé Bazin** et **Jean-François Duplan**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Les souris thymectomisées, irradiées puis restaurées par du foie fœtal isologue, ont 150 jours après l'irradiation, un taux de γ-globuline plus élevé que celui des animaux non thymectomisés qui ont subi un traitement identique. Cet accroissement porte essentiellement sur les Ig G_2. En outre, certaines souris thymiprives de ce groupe présentent une disglobulinémie.

La plupart des auteurs s'accordent à trouver que la thymectomie néonatale provoque chez les Mammifères une diminution ou même une absence de la réactivité immunologique. Celle-ci est caractérisée par l'inhibition de la synthèse des anticorps circulants et l'abolition des réactions dites cellulaires, aussi bien dans les réactions de la greffe contre l'hôte (G. V. H.), que dans le rejet des greffes allogéniques ([1]). En revanche, l'influence de l'ablation de cet organe sur le taux des immunoglobulines, support de l'immunité humorale, reste incertaine. Jankovic et coll. ([2]), Arnason et coll. ([3]) ne constatent, chez le Rat, pas de modifications appréciables de ces protéines sériques. Sherman et coll. ([4]) trouvent une hypo-γ-globulinémie chez le Hamster mâle thymectomisé à la naissance; Humphrey et coll. ([5]) décrivent une réaction en deux temps : hypo-γ-globulinémie accentuée de la 3e à la 4e semaine après la naissance, suivie d'une augmentation portant essentiellement sur les globulines β_2A. Il est à remarquer que la plupart de ces résultats ont été obtenus chez de jeunes animaux qui présentaient un syndrome thymiprive d'hypotrophie généralisée, et ne survivaient que deux ou trois mois. L'un de nous a montré qu'en irradiant, avec une dose 100 % létale de rayons X, des souris thymectomisées à l'âge de 30 jours, puis en les restaurant par des cellules hématopoïétiques isologues, on peut obtenir des survies durables. Cependant, les rates des animaux traités par le foie fœtal ou la moelle osseuse ne provoquent aucune réaction G. V. H. lorsqu'elles sont inoculées à des hybrides nouveau-nés (test de Simonsen). En revanche, ceux qui ont été restaurés avec des cellules spléniques, ont un comportement immunologique normal [([6]), ([7])]. Ce sont chez ces animaux, capables d'une longue survie et dont certains ont perdu leur réactivité immunologique cellulaire, que nous avons étudié le taux des immunoglobulines.

Des souris sont de la lignée pure XVII, ont été divisées en sept groupes expérimentaux : *a.* témoins qui ne subissent ni thymectomie ni irradiation; *b.* irradiés (850 r) à l'âge de 60 jours, puis restaurés par du foie fœtal; *c.* ou de la moelle osseuse; *d.* ou de la rate; *e*, *f*, *g*. thymectomisés à l'âge de 30 jours, dont certains sont ensuite irradiés et restaurés, comme

le groupe précédent. Les diverses techniques de thymectomie, d'irradiation et de restauration ont été antérieurement décrites [7]. Précisons simplement que les souris thymectomisées et les animaux non thymectomisés qui leur servent de témoins, sont conservés dans la même cage. Le titrage des γ-globulines est effectué par électrophorèse sur gélose. Les électrophorégrammes sont lus avec un appareil Densicord. Le taux d'albumine n'a pas été corrigé, il est certainement sous-estimé. Les protéines totales sont évaluées par la méthode de Lowry [8]. Certains sérums ont été analysés par immunoélectrophorèse et par la méthode de Mancini [9] pour les immunoglobulines G_2 (Ig G_2).

Nos résultats sont résumés dans le tableau où nous donnons pour nos différents groupes expérimentaux, en fonction du temps écoulé après l'irradiation, le taux des globulines $\beta_3 + \gamma$, exprimé en grammes par litre de sérum. On voit immédiatement que les taux de β_3 et γ sont très comparables dans les trois groupes d'animaux témoins non irradiés, thymectomisés ou non. En ce qui concerne les animaux irradiés, il convient de tenir compte de leur mode de restauration.

Origine des cellules restauratrices.	Délais en jours entre irradiation et prélèvement.	Thymectomie.	Nombre de souris.	Globulines $\beta_3 + \gamma$ (g/l).	
Témoins........	Age : de 60 à 200 jours	0	60	1,85 — 1,14 (*)	—
	Age : 60 jours	0	12	1,54 — 0,39	P > 0,05 (**)
		+	12	1,33 — 0,41	
Rate...........	115	0	9	1,31 — 1,34	P > 0,05
		+	12	1,17 — 0,62	
	193	0	9	1,53 — 0,73	P > 0,05
		+	12	1,87 — 0,52	
Moelle osseuse...	112	0	6	2,59 — 0,71	P > 0,05
		+	5	3,76 — 1,68	
	193	0	6	1,91 — 0,59	P > 0,05
		+	5	2,67 — 1,87	
Foie fœtal.......	90	0	5	0,97 — 0,33	P > 0,05
		+	8	1,15 — 0,34	
	150	0	5	1,21 — 0,23	P > 0,01
		+	8	1,98 — 0,35	

(*) Les nombres soulignés correspondent à l'écart type : $\sqrt{\frac{\Sigma d^2}{(n-1)}}$.

(**) La différence dans le taux des globulines $\beta_3 + \gamma$ entre les groupes d'animaux normaux et thymectomisés est significative pour $P < 0,05$.

Lorsque celle-ci a été réalisée avec des cellules spléniques ou médullaires, les taux de γ-globulines ne diffèrent pas significativement, que les souris aient été thymectomisées ou non, et ceci quel que soit le temps écoulé après l'irradiation. En revanche, chez les souris restaurées par le foie fœtal, le taux des γ-globulines est plus élevé au bout de 150 jours chez

les animaux thymectomisés, que chez leurs témoins. La figure illustre cet accroissement du taux des globulines $\beta_3 + \gamma$.

Ce résultat appelle plusieurs remarques : *a.* L'irradiation suivie de restauration isologue ne modifie pas de manière durable le taux des immunoglobulines. *b.* On confirme que la thymectomie pratiquée chez de jeunes adultes, est dénuée d'effets appréciables sur la synthèse de ce type de protéines sériques. *c.* L'action de l'irradiation chez les thymiprives dépend

Modification du taux des $\beta_3 + \gamma$-globulines en fonction du temps écoulé après l'irradiation chez les souris normales ou thymectomisées irradiées (850 r) puis restaurées par du foie fœtal isologue.

·——· souris normales;
o-·-·-o souris thymectomisées.

essentiellement de l'origine des cellules restauratrices. Aucune modification n'est apparente si l'on injecte une suspension de cellules spléniques riche en cellules lymphoïdes. Si l'on a employé la moelle osseuse, les taux d'immunoglobulines sont intermédiaires entre ceux normaux, obtenus avec des cellules spléniques et ceux que donnent des cellules de foie fœtal. Les souris traitées par ces dernières présentent au bout de 150 jours un taux de $\beta_3 + \gamma$ plus élevé que celui de leurs témoins. L'immunoélectrophorèse montre que cette augmentation porte essentiellement sur les Ig G_2. La technique de Mancini confirme qu'il y a effectivement 2,3 fois plus d'Ig G_2 chez les

thymectomisés que chez les témoins correspondants. Or, comme nous l'avons montré, les chimères restaurées par la moelle osseuse — et plus encore celles traitées par le foie fœtal — n'ont aucune réactivité immunologique appréciable par la réaction G. V. H. qui correspond à l'immunité dite cellulaire [7].

On retrouve donc chez ces animaux une dissociation entre le taux normal ou élevé des γ-globulines et l'inaptitude à certaines réactions immunologiques. Ce phénomène peut être rapproché de celui qu'on observe chez les oiseaux où la thymectomie abolit le rejet des greffes allogéniques, alors que l'ablation de la bourse de Fabricius inhibe la synthèse des anticorps humoraux [10].

Par ailleurs, l'hyperproduction de $\beta_3 + \gamma$ chez les animaux thymiprives irradiés, traités par le foie fœtal, est à rapprocher de certaines observations de Humphrey et coll. [5] concernant une augmentation de $\beta_2 A$ après thymectomie néonatale. Ceci d'autant plus que nous avons observé chez deux animaux thymectomisés et irradiés, l'un non restauré, l'autre traité par le fois fœtal, une disglobulinémie consistant en un accroissement d'une portion de l'arc des Ig G_2 ou 7 *s* γ_2-globulines de Fahey [11]. Ces anomalies sont apparues 200 jours environ après l'irradiation.

Ces résultats soulèvent, d'une part le problème des relations entre les anticorps humoraux et les réactions immunologiques dites cellulaires, impliquées dans le rejet des greffes incompatibles et, d'autre part, la question de la régulation du taux des γ-globulines.

(*) Séance du 8 février 1965.

(1) J. F. A. P. Miller, *Lancet*, *Jan* 5, 1963, p. 43.
(2) B. D. Jankovic, B. H. Waksman et B. G. Arnason, *J. Exp. Med.*, 116, 1962, p. 159.
(3) B. G. Arnason, B. D. Jankovic et B. H. Waksman, *Blood*, 20, 1962, p. 617.
(4) J. D. Sherman, M. M. Adner, N. Costea, R. Schwartz, F. B. Lewis et W. Dameshek, *Fed. Proc.*, 22, 1963, p. 600.
(5) J. H. Humphrey, D. M. V. Parrott et J. East, *Immunology*, 7, 1964, p. 419.
(6) J. F. Duplan et P. Monnot, *C. R. Soc. Biol.*, 157, 1963, p. 1211.
(7) J. F. Duplan, *Ann. Inst. Pasteur*, 108, 1964, p. 1.
(8) O. H. Lowry, N. J. Rosenbrough, A. L. Farr et R. J. Randall, *J. Biol. Chem.*, 193, 1951, p. 265.
(9) G. Mancini, J. P. Vaerman, A. O. Carbonara et J. F. Heremans, *Proc.* 11th *Colloq.*, Bruges, 1963; Elsevier Pub. Cy., Amsterdam, 1963.
(10) A. Szenberg et N. L. Warner, *Nature*, 194, 1962, p. 146.
(11) J. L. Fahey, J. Wunderlich et R. Mishell, *J. Exp. Med.*, 120, 1964, p. 223.

(*Laboratoire Pasteur, Institut du Radium, Paris.*)

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Effet du jeûne et de l'intoxication par le dinitrophénol sur l'infection tuberculeuse de la Souris.* Note (*) de Mmes **Gilles Congé**, **Henriette Mauss** et M. **François-Michel Lévy**, présentée par M. Robert Debré.

L'action aggravante de l'intoxication par le dinitrophénol et du jeûne sur la tuberculose de la Souris a été mise en évidence à l'aide de diverses techniques. On a comparé les résultats obtenus avec des souches de virulence inégale et suivi l'évolution en se fondant surtout sur l'étude de la population microbienne présente dans la rate et dans les poumons.

Des facteurs susceptibles d'aggraver l'évolution de la tuberculose expérimentale, le dinitrophénol (DNP) et le jeûne sont parmi les plus actifs (1). Nous avons étudié leur effet au cours surtout des infections provoquées par des souches résistantes à l'isoniazide et de virulence atténuée.

Une partie des souris reçoit du DNP (5 mg par jour environ) 10 jours avant l'injection de bacilles tuberculeux et pendant toute la durée de l'expérience; d'autres sont laissées 48 h par semaine à une diète sévère (eau glucosée à 5 % exclusivement); un groupe témoin est constitué d'animaux inoculés dans les mêmes conditions, mis à un régime normal et ne recevant pas de DNP. Deux lignées d'animaux ont été utilisées : les souris blanches Swiss-Rockefeller, et les souris noires C 57-Bl 6.

1. Durée de survie. — *Avec la souche humaine A*, résistante à 10 μg d'isoniazide et de virulence assez faible, les souris traitées commencent à mourir beaucoup plus tôt que les témoins.

— *La souche Bish*, souche humaine résistante à 100 μg d'isoniazide, dans les conditions habituelles, ne détermine presque jamais la mort des souris. Sous l'action du DNP ou du jeûne, presque tous les animaux meurent et leurs lésions pulmonaires sont beaucoup plus importantes que celles des témoins (tableau I).

— *Avec la souche Ravenel*, hautement virulente, aucun résultat n'a d'abord été obtenu. Il semble que l'effet des facteurs d'aggravation ne soit pas assez rapide pour hâter la mort des animaux. Nous avons donc administré aux souris de l'isoniazide pendant un mois après l'inoculation. Après quoi, une partie des animaux reçut du DNP ou fut soumise au jeûne. Ils moururent beaucoup plus tôt que les témoins.

2. Multiplication des bacilles. — Les comptes de colonies à partir de broyats d'organes permettent d'analyser les modalités de l'aggravation.

A. *Durée du délai entre l'inoculation et le début de l'aggravation.* — Nous n'avons trouvé, ni 20 mn après l'injection, ni à aucun moment dans les deux semaines qui suivent, d'augmentation du nombre des unités vivantes dans les organes des animaux traités par rapport aux témoins. La baisse constatée les jours qui suivent l'injection est aussi

nette chez les animaux traités que chez les témoins. On trouvera tableaux I et II les nombres obtenus avec deux des souches utilisées.

Tableau I.

Aggravation par le jeûne et le DNP de la tuberculose expérimentale (souche Bish) chez la Souris.

I. — *Rate.*

							Moyenne.
2 *jours :*							
Normal.....	84 000	87 000	90 000	108 000	147 000	168 000	114 000
DNP.......	66 000	78 000	81 000	90 000	129 000	138 000	97 000
Jeûne.......	66 000	75 000	96 000	114 000	129 000	–	96 000
1 *mois :*							
Normal.....	30 000	60 000	120 000	150 000	–	–	90 000
DNP.......	360 000	540 000	1 030 000	1 140 000	1 200 000	1 710 000	980 000
Jeûne.......	30 000	30 000	60 000	90 000	–	–	52 500

II. — *Poumon.*

							Moyenne.
2 *jours :*							
Normal.....	3 000	6 000	6 000	9 000	–	–	6 000
DNP.......	6 000	9 000	12 000	–	–	–	9 000
Jeûne.......	6 000	6 000	6 000	–	–	–	6 000
1 *mois :*							
Normal.....	150 000	156 000	192 000	195 000	300 000	–	198 000
DNP.......	$>6.10^6$	$>6.10^6$	$>6.10^6$	$>6.10^6$	$>6.10^6$	–	–
Jeûne.......	225 000	255 000	300 000	870 000	1 530 000	–	636 000

III. — *Temps de survie.*

																Moyenne
Bish..........	41	43	66	72	74	s. 168	s. 168	s. 168	s. 168	s. 168	s. 168	s. 168	s. 168	s. 168	s. 168	131
Bish + jeûne...	20	30	30	30	31	31	33	33	33	36	37	58	79	s. 168	–	46
Bish + DNP...	13	27	27	29	29	30	30	32	32	35	35	38	39	s. 168	–	40

s., souris sacrifiée.

Analyse statistique :

— différence significative entre souris aggravées et non aggravées;

— pas de différence significative entre jeûne et DNP.

Ils sont donnés souris par souris et rapportés au total de l'organe. Avec les souches B. C. G. et Ravenel, les résultats vont dans le même sens.

Les comptes ne font apparaître l'action du DNP ou du jeûne qu'à partir de la troisième semaine, au moment où la multiplication des germes est la plus active. Nous avons noté que l'aggravation était plus marquée chez les mâles que chez les femelles. Par la suite, les différences entre souris traitées et non traitées deviennent moins nettes.

B. *Rôle de la date d'introduction du facteur aggravant.* — Les conditions optimales pour obtenir l'aggravation sont réalisées quand on commence à donner le DNP une dizaine de jours avant l'inoculation. Quand on ne

TABLEAU II.

Action du DNP sur la tuberculose expérimentale des souris noires et blanches (poumon).

Souche A : 2 800 000 unités vivantes.

							Moyenne.
1 jour :							
Blanches	Normales.....	174 000	195 000	198 000	210 000	255 000	206 000
	DNP........	150 000	225 000	225 000	240 000	540 000	276 000
Noires	Normales.....	60 000	81 000	99 000	141 000	192 000	114 000
	DNP........	45 000	66 000	150 000	171 000	–	108 000
3 semaines							
Blanches	Normales.....	1 050 000	1 170 000	1 560 000	1 710 000	1 830 000	1 470 000
	DNP........	$>6.10^6$	$>6.10^6$	$>6.10^6$	$>6.10^6$	–	–
Noires	Normales.....	120 000	120 000	144 000	270 000	–	163 000
	DNP........	54 000	210 000	212 000	240 000	840 000	311 000

traite les souris qu'à partir du jour de l'inoculation, ou plus tardivement, on n'arrive qu'inconstamment au même résultat. L'aggravation peut cependant être nette (*voir* tableau III).

TABLEAU III.

Action du DNP donné tardivement (1re semaine) sur la multiplication du BCG chez la Souris (poumon).

						Moyenne.
BCG seul (6 semaines).......	600	600	2 100	2 100	2 400	1 560
BCG + DNP (6 semaines).....	2 100	3 000	15 000	19 800	30 000	14 000

C. *Comparaison de deux lignées de souris.* — Nous avons constaté chez les souris blanches Swiss-Rockefeller, avec la souche humaine A, une multiplication bacillaire accélérée sous l'influence du DNP, alors que chez les souris noires l'aggravation est moins importante (tableau II).

D. *Caractères de la population microbienne.* — Les cultures provenant des organes des souris traitées ont parfois montré une sensibilité à l'isoniazide accrue par rapport à la souche d'origine lorsque celle-ci était la souche humaine A résistante à 5-10 μg et assez hétérogène. Sans doute peut-il se produire, à la faveur de l'aggravation due au DNP, une sélection des variants les plus virulents de la population microbienne.

Avec la souche Bish, très résistante et homogène, rien de semblable n'a été observé. Le passage sur souris n'a en aucun cas augmenté sa virulence ni modifié sa résistance à l'isoniazide, quoique la possibilité de retour à la sensibilité ait été établie pour cette souche par Schmidt chez le Singe ([2]). L'effet du DNP ou du jeûne ne paraît donc pas lié à une modification des caractères de la population microbienne.

3. PESÉES ET CONSTATATIONS HISTOLOGIQUES. — Une chute de poids particulièrement importante est constatée chez les animaux infectés ayant

reçu du DNP (*fig.* 1). Il est à noter que l'inflexion de la courbe semble débuter avant l'augmentation de la multiplication bacillaire.

L'influence des facteurs aggravants s'exerce aussi sur l'aspect histologique des lésions pulmonaires. Ces lésions se présentent avec les caractères d'une tuberculose aiguë chez les animaux traités, et d'une

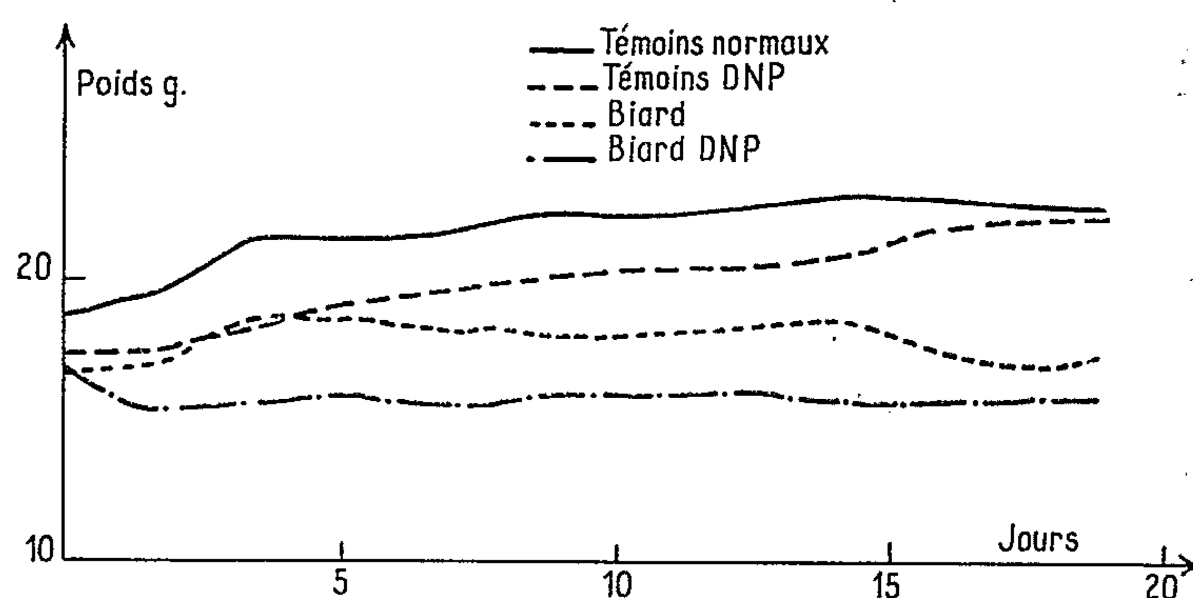


Fig. 1. — Courbe de poids, Biard + D N P.

tuberculose chronique chez les témoins. Les histiocytes jeunes et les éléments à noyau pycnotique sont en effet très nombreux chez les animaux traités. En outre, des macrophages bourrés de bacilles distendent les gaines lymphatiques, et les lésions nodulaires sont souvent accompagnées d'une importante alvéolite à cellules macrophagiques.

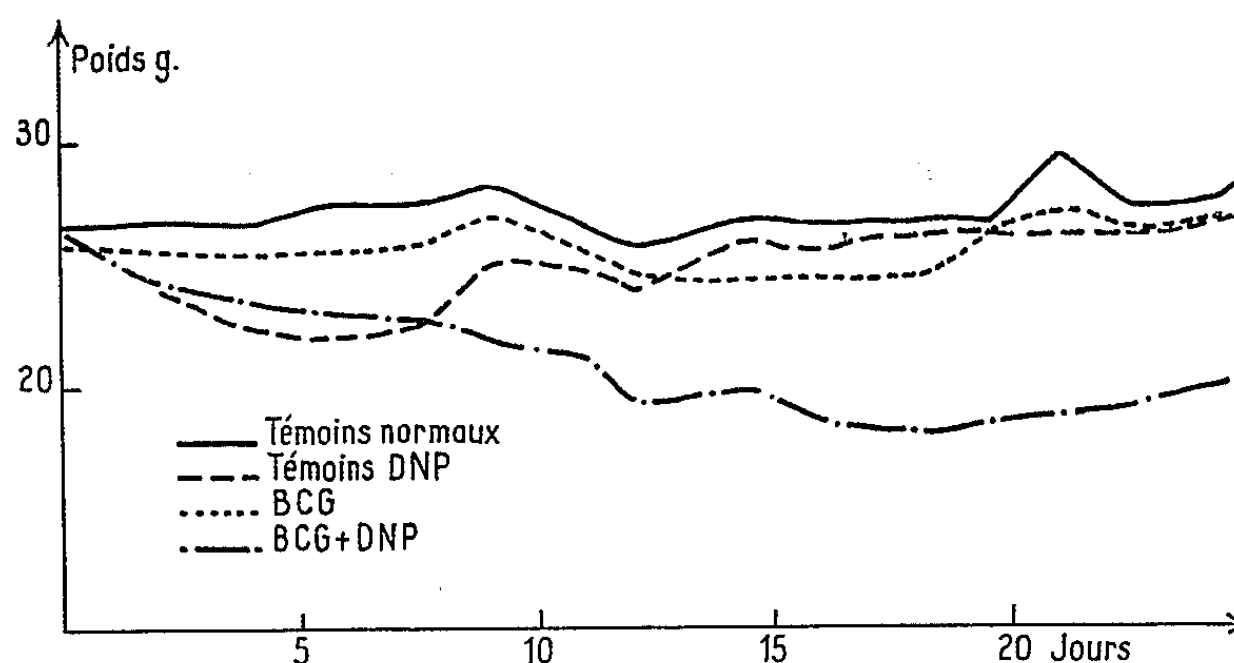


Fig. 2. — Courbe de poids, B C G + D N P

(*) Séance du 25 janvier 1965.

(1) R. J. Dubos, *J. Exper. M.*, 101, 1955, p. 59.

(2) L. Schmidt, A. Grover, R. Hoffman et R. Sullivan, *V. A. Armed Forces*, 1958, p. 264.

(*Centre International de l'Enfance,
Château de Longchamp, Bois de Boulogne, Paris,* 16e
et *Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale, Paris.*)

CANCÉROLOGIE. — *Effets de champs électromagnétiques sur un lymphosarcome lymphoblastique transplantable du Rat.* Note (*) de MM. **Marcel-René Rivière**, **Antoine Priore**, **Francis Berlureau**, **Maurice Fournier** et **Maurice Guérin**, présentée par M. Robert Courrier.

Des rats greffés avec le lymphosarcome lymphoblastique 347, soumis à l'action de champs électromagnétiques à différents temps d'évolution du processus cancéreux, montrent, lorsque le traitement est conduit à des doses appropriées, une régression complète des tumeurs et des métastases ganglionnaires généralisées qui les accompagnent. De même, le syndrome leucémique, qui s'installe très précocément après la greffe, est lui aussi totalement enrayé, et les animaux présentent rapidement un état général satisfaisant qui persiste après l'arrêt du traitement.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons montré que des champs électromagnétiques étaient susceptibles d'agir sur la tumeur T 8 du Rat en provoquant une régression complète des greffes et la disparition des métastases qui les accompagnent habituellement. A partir de ces premières constatations, nous avons voulu voir si d'autres formes tumorales réagiraient d'une manière identique à un tel traitement. Pour cela, nous nous sommes adressés à une tumeur maligne transplantable du Rat d'un type différent, le lymphosarcome lymphoblastique 347, que nous avons soumis à l'action de champs électromagnétiques, à divers temps d'évolution de la greffe. Ce sont les résultats obtenus que nous rapportons ici.

Matériel et méthode. — L'appareil générateur de champs électromagnétiques utilisé au cours de ces expériences fournit une intensité de 620 gauss ([1]).

La tumeur greffée ayant servi pour ces essais est le lymphosarcome 347 ([2]). Il s'agit d'un sarcome lymphoblastique dont les greffes s'accompagnent dans tous les cas de métastases ganglionnaires généralisées. Les ganglions subissent une hypertrophie considérable et sont totalement colonisés par les cellules cancéreuses. De même, un syndrome leucémique s'installe très précocément, et dès le 5e jour qui suit l'implantation d'un fragment tumoral, on trouve dans le sang des éléments lymphoblastiques. Le nombre de ces cellules leucémiques augmente dans les jours qui suivent, pour atteindre un taux moyen de 250 000 par millimètre cube de sang. Les frottis sanguins montrent des cellules de taille variable, la plupart arrondies, à gros noyau, souvent nucléolé, avec une couronne cytoplasmique très basophile. Les étalements de moelle confirment l'abondance des éléments leucémiques hémocytoblastiques en différenciation lymphoïde. Il existe une infiltration diffuse des principaux organes par les cellules pathologiques. La rate, fortement augmentée de volume, renferme une accumulation importante d'éléments leucémiques. Le foie et les reins sont envahis de façon massive (*fig.* 1, 3, 5 et 7).

La réussite des greffes est presque régulièrement de 100 %. La durée d'évolution est rapide et n'exige pas plus de trois semaines au maximum, la majorité des animaux porteurs de la tumeur succombant entre le 13e et le 15e jour.

Les greffes, provenant d'une tumeur au 41e et au 44e passages, sont faites dans le tissu sous-cutané de la région dorsale, sur des rats femelles âgées de trois mois, de souche Wistar. Les animaux sont scindés en plusieurs groupes comprenant chacun 6 rats, 30 rats greffés servent de témoins.

Le traitement débute à des périodes plus ou moins proches du moment où est effectuée la greffe. Nous avons ainsi traité des animaux, 2, 5 et 7 jours après l'implantation de la tumeur.

Les temps d'exposition dans les champs électromagnétiques ont été variables. Les rats sont soumis à une irradiation quotidienne durant 80, 90 et 140 mn suivant les lots.

Le traitement est arrêté 30 jours après son début.

Résultats. — Les rats témoins, greffés avec le lymphosarcome 347 qu'on laisse évoluer normalement, meurent entre le 11e et le 15e jour.

Les rats dont le traitement débute 48 h après la mise en place de la greffe tumorale, et qui sont placés dans un champ électromagnétique de 620 gauss durant 80 mn tous les jours pendant un mois, voient disparaître leur tumeur et les ganglions métastatiques développés dans les jours qui suivent la greffe. Les frottis de sang et de moelle sont redevenus pratiquement normaux.

Lorsque les animaux commencent à être traités 5 jours après l'implantation du greffon par des séances quotidiennes de 90 mn, la croissance des tumeurs sous-cutanées est rapidement stoppée et celles-ci régressent complètement. De leur côté, les métastases ganglionnaires disparaissent elles aussi. Les cellules leucémiques, qui à cette date ont déjà fait leur apparition dans le sang, ne se retrouvent plus sur les frottis. On constate le même phénomène au niveau de la moelle. La rate a repris son volume

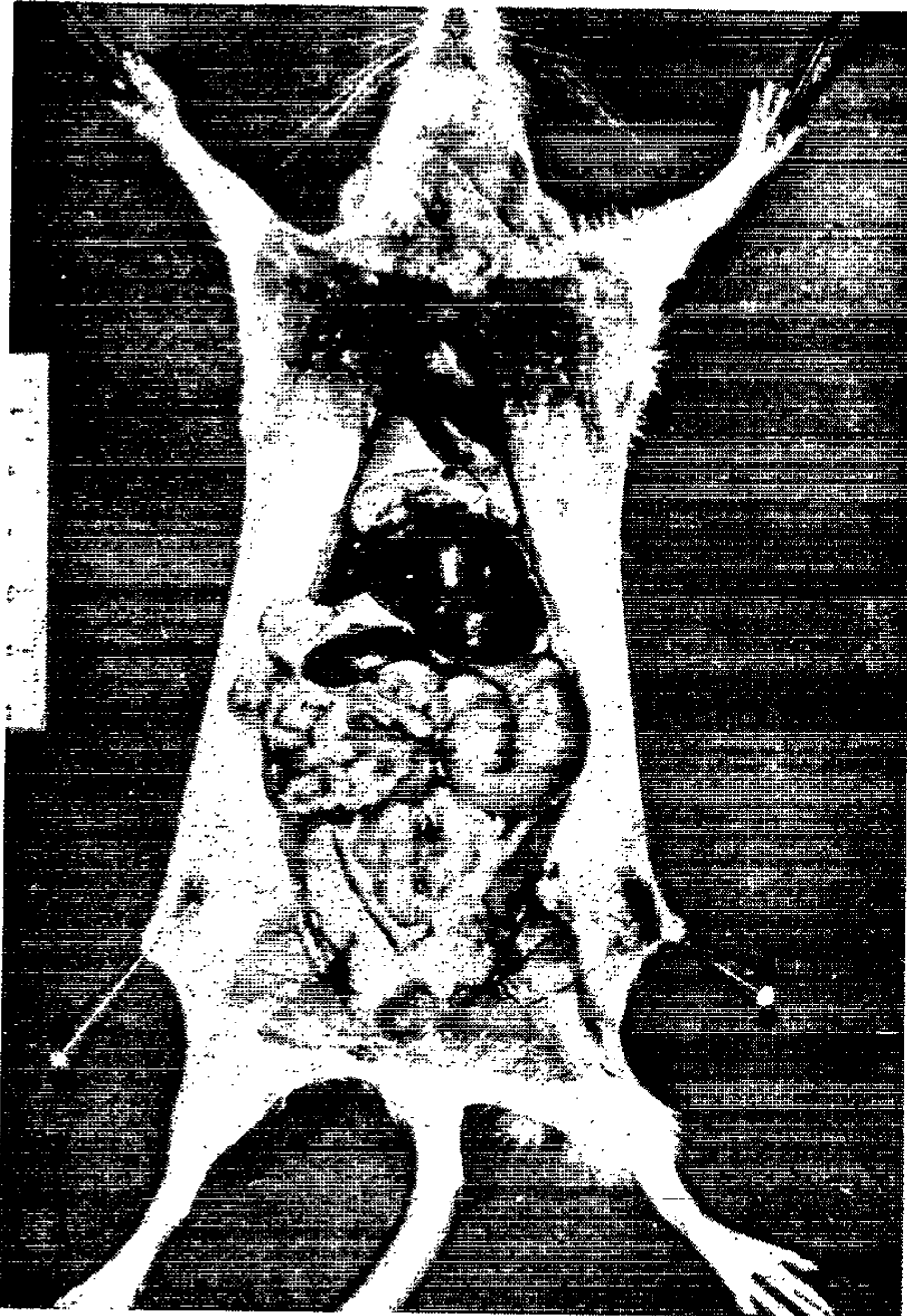
EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Ratte implantée avec le lymphosarcome 347, 7 jours auparavant. Ganglions axillaires et inguinaux fortement augmentés de volume.

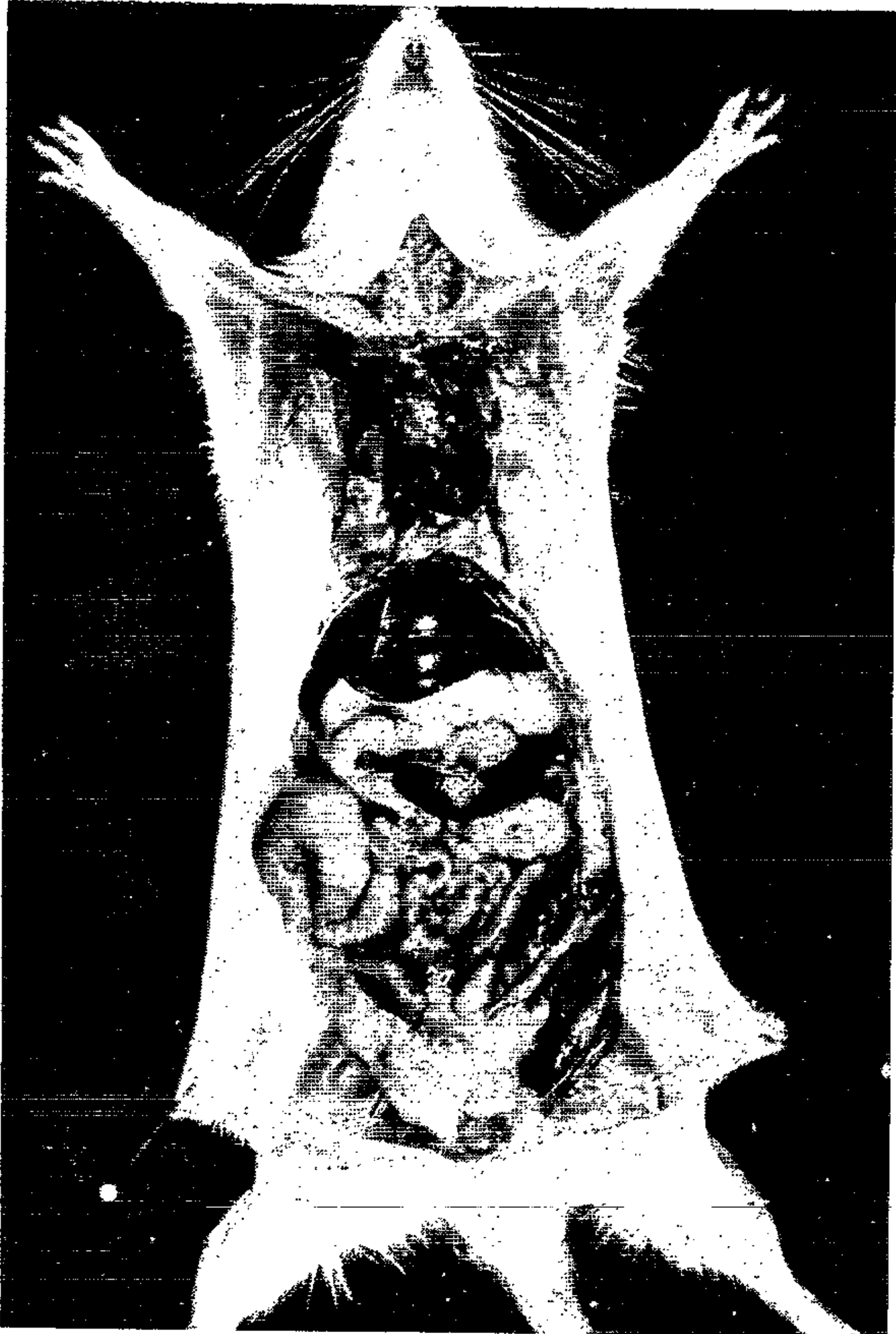
Fig. 2. — Ratte greffée avec le lymphosarcome 347 depuis 7 jours et soumise à un traitement quotidien par des champs électromagnétiques d'une intensité de 620 gauss durant un mois. Les ganglions ont complètement régressé et ont retrouvé un aspect macroscopique normal.

Fig. 3. — Image histologique d'un ganglion inguinal prélevé chez la ratte de la figure 1, greffée depuis 7 jours avec le lymphosarcome 347. Envahissement par des lymphoblastes de tout le tissu ganglionnaire (G × 560).

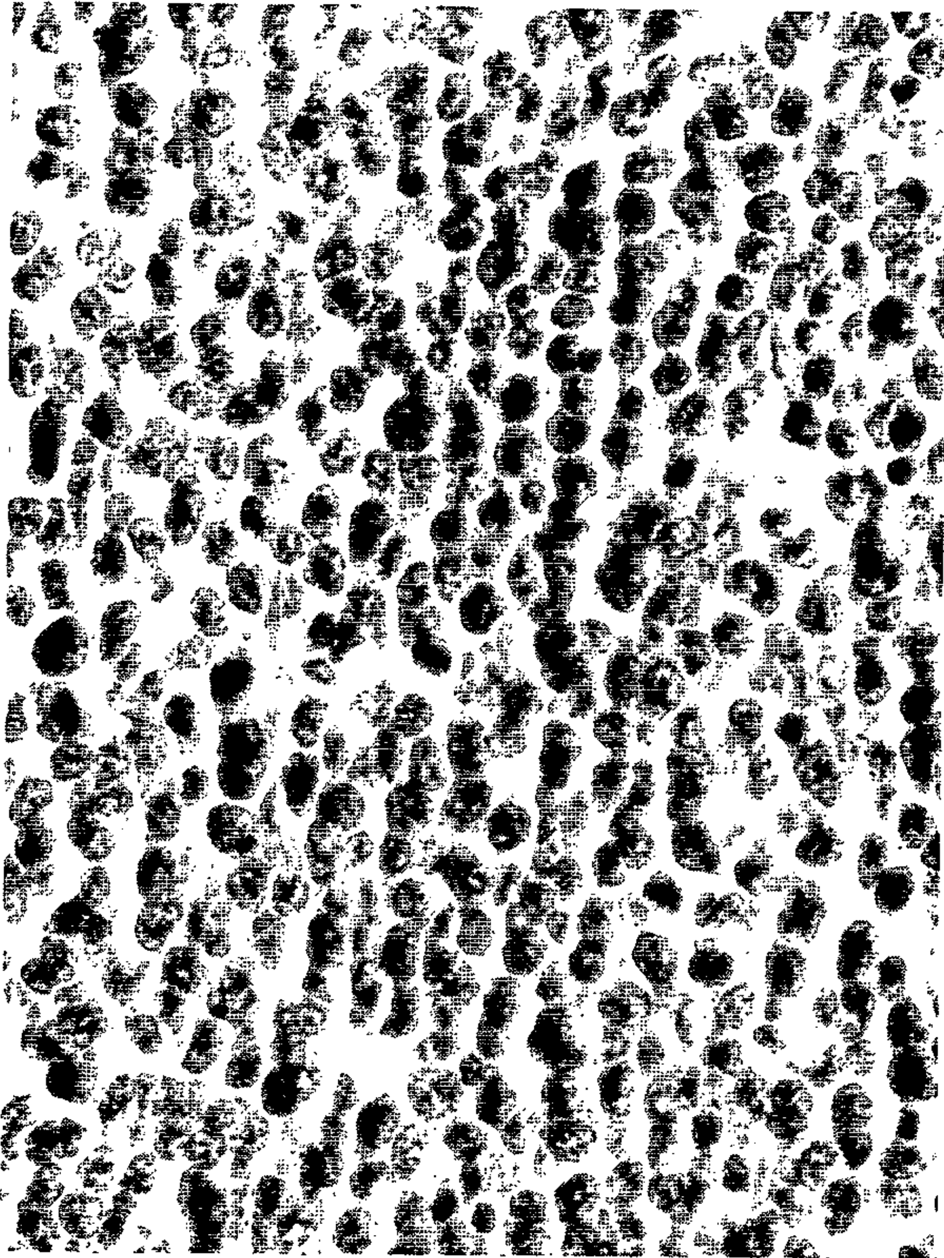
Fig. 4. — Aspect histologique d'un ganglion inguinal prélevé chez la ratte de la figure 2, traitée par les champs électromagnétiques. Lymphocytes normaux au sein du tissu ganglionnaire (G × 560).



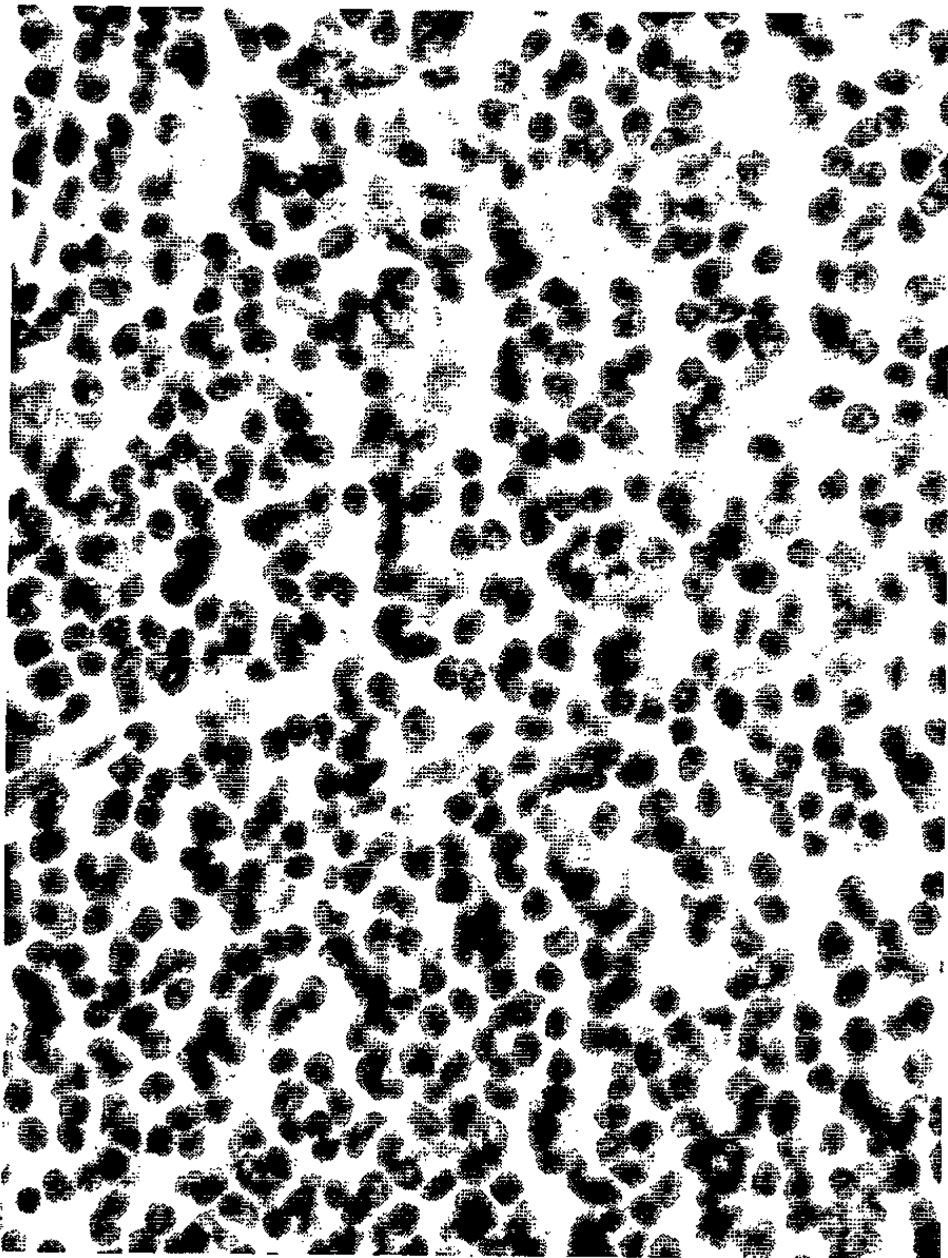
1



2

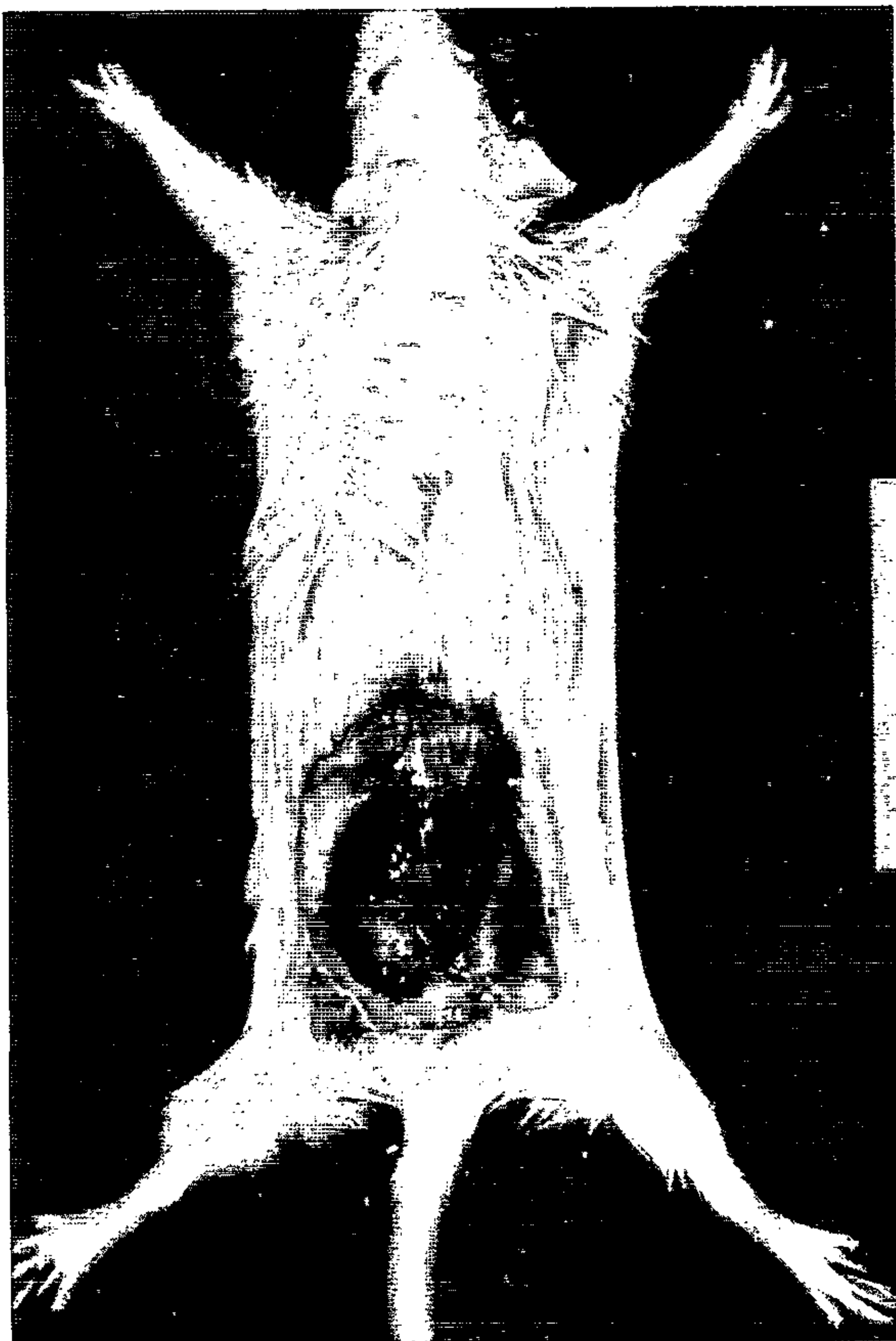


3



4

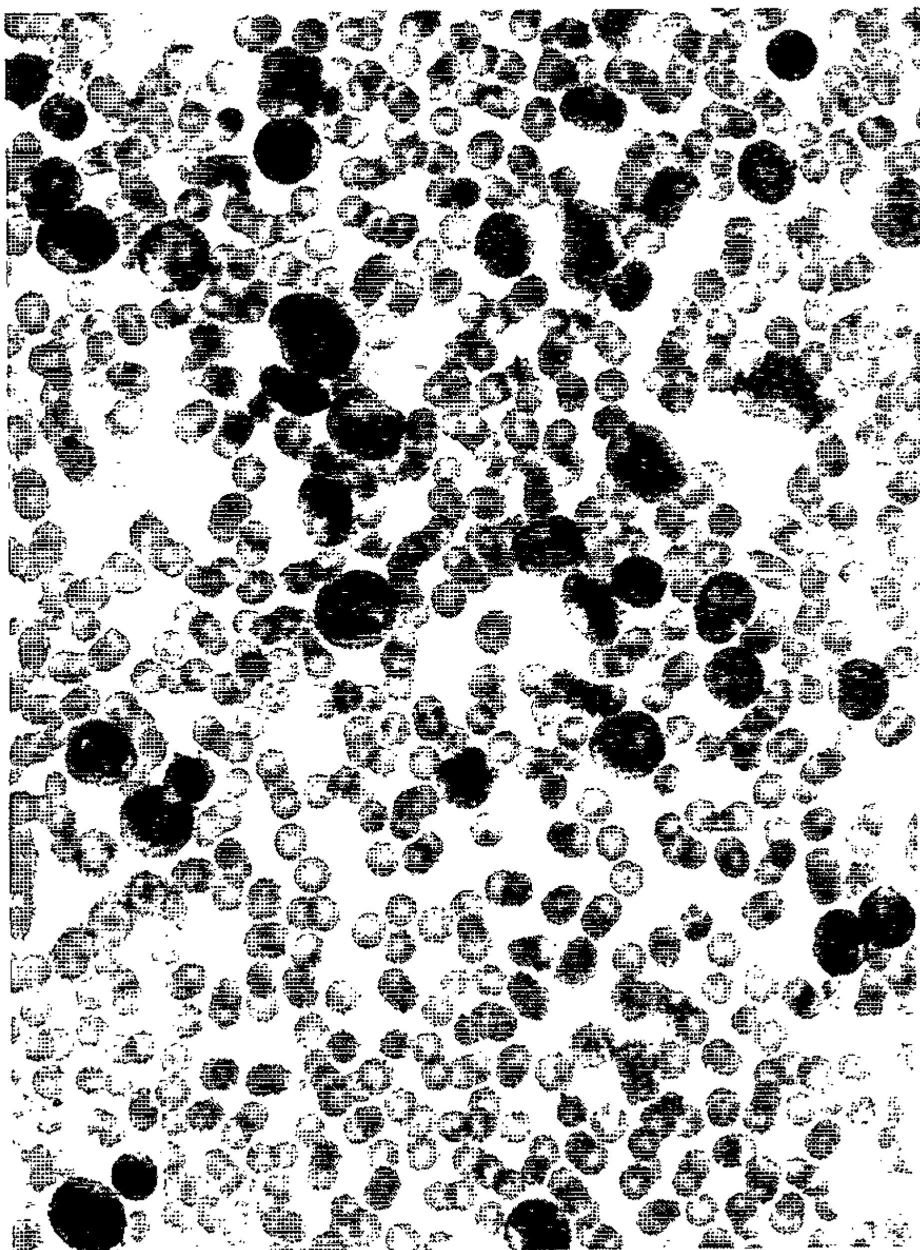
PLANCHE II.



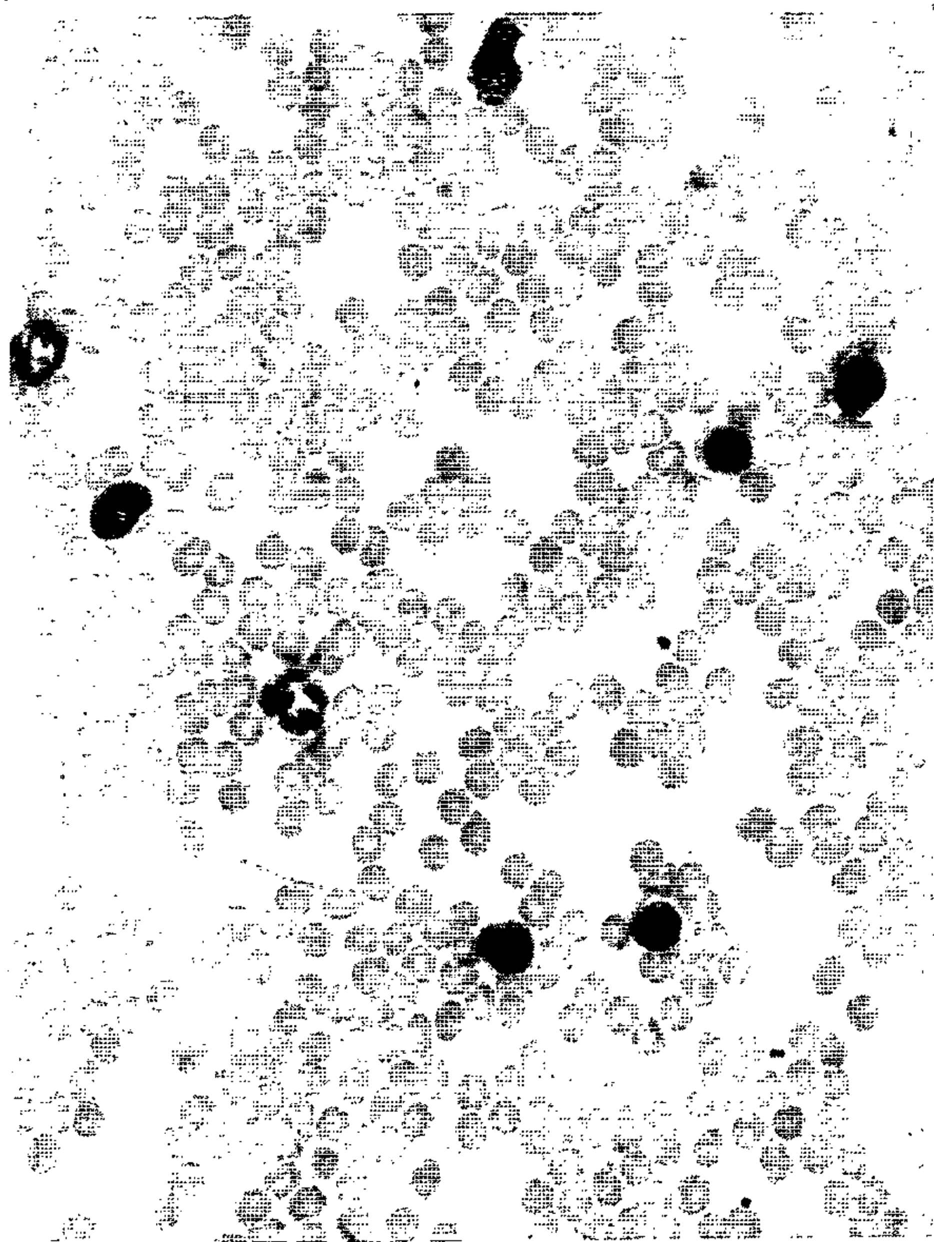
5



6



7



8

Fig. 5. — Aspect macroscopique de la tumeur sous-cutanée chez la ratte de la figure 1, après 7 jours d'évolution.

Fig. 6. — Ratte de la figure 2 dont la tumeur sous-cutanée a totalement disparu après un mois de traitement par les champs électromagnétiques.

Fig. 7. — Frottis de sang pratiqué chez la ratte de la figure 1 au 7e jour d'évolution du lymphosarcome 347 greffé. Éléments lymphoblastiques nombreux (G × 400).

Fig. 8. — Frottis de sang pratiqué chez la ratte de la figure 2. Les éléments sanguins sont normaux (G × 400).

initial, et les coupes de foie et de rein ne montrent plus d'infiltrations par les éléments leucémiques.

Dans ces deux cas, il suffit donc d'un traitement effectué 80 ou 90 mn chaque jour pour que toutes les manifestations pathologiques observées au cours du déroulement du processus tumoral disparaissent.

Il n'en est pas de même lorsque le traitement est entrepris 7 jours après la transplantation de la tumeur. En effet, lorsque les rats porteurs du lymphosarcome 347 depuis une semaine sont placés dans le champ électromagnétique de 620 gauss durant un temps d'exposition quotidien de 90 mn, l'évolution du processus cancéreux, bien que très légèrement retardée, reste toujours fatale. Les animaux meurent entre les 14e et 16e jours suivant la greffe et présentent un cortège de lésions identique à celui des animaux non traités. Les tumeurs et les métastases ganglionnaires continuent à se développer presque normalement; les cellules leucémiques se retrouvent dans le sang dans des proportions comparables à celles indiquées pour les rats témoins.

Au contraire, si l'on institue un traitement plus prolongé, les rats étant maintenus journellement 140 mn dans le champ électromagnétique et cela pendant un mois, les tumeurs sous-cutanées et les métastases ganglionnaires disparaissent. Le syndrome leucémique est lui aussi enrayé, et les organes primitivement envahis par les cellules tumorales reprennent leur aspect macroscopique et histologique normal (*fig.* 2, 4, 6 et 8).

Tous les animaux traités sans exception montrent un état général satisfaisant. Aucun des rats exposés au rayonnement électromagnétique ne présente de récidive deux mois après la cessation du traitement. Ces animaux sont du reste conservés afin de suivre leur comportement ultérieur.

Discussion. — D'après les résultats enregistrés, il apparaît qu'un traitement par les champs électromagnétiques tels qu'ils sont produits par l'appareil employé, est capable de faire régresser totalement le lymphosarcome lymphoblastique 347 greffé, ainsi que les phénomènes métastatique et leucémique qui l'accompagnent.

Ces champs électromagnétiques agissent donc favorablement sur la disparition non seulement d'un épithélioma comme le T8, mais aussi sur une tumeur du tissu lymphopoïétique. Ces recherches apportent d'ores et déjà la preuve que les champs électromagnétiques sont susceptibles de produire

des effets thérapeutiques sur des types assez différents de néoplasmes. Cependant d'autres tumeurs de morphologie variée doivent être soumises à l'expérience afin de compléter ces premiers renseignements.

Comme nous l'avions noté auparavant en étudiant l'action des champs électromagnétiques sur la tumeur T 8, la dose d'irradiation joue un rôle important. Ceci est bien mis en évidence pour les lymphosarcomes greffés depuis 7 jours. Plus l'évolution de la tumeur est considérable, plus la durée d'exposition des animaux sous ces champs doit être prolongée pour obtenir un résultat positif. Ainsi, si pour des greffes de 2 et 5 jours, 80 et 90 mn de traitement quotidien arrivent facilement à stopper la maladie, ce temps n'est plus suffisant pour des greffes de 7 jours, pour lesquelles la durée du traitement doit être portée à 140 mn. De même, dans une nouvelle série d'expériences, chez des animaux porteurs de la greffe depuis 10 jours, c'est-à-dire à un stade très avancé de l'évolution de la tumeur, on est obligé de pratiquer un traitement quotidien de 3 ou 4 h pour voir les formations tumorales s'effacer complètement. Ces résultats feront l'objet d'une publication prochaine.

Il faut du reste signaler que la disparition macroscopique de ces tumeurs intervient avant l'arrêt du traitement fixé à un mois. Par exemple, chez les rats traités 7 jours après la greffe, la régression de la tumeur et des métastases s'effectue graduellement, et dès la fin de la deuxième semaine, on ne trouve plus de trace palpable de la tumeur greffée, ni des métastases ganglionnaires. Nous devons dû reste préciser que la durée maximale d'un mois pour les traitements a été choisie tout à fait arbitrairement. Si ce temps suffit largement pour observer la disparition des lésions tumorales, nous ne savons pas encore s'il ne serait pas nécessaire de poursuivre le traitement un peu plus, sous peine de voir survenir des rechutes. C'est la raison pour laquelle nous continuerons à suivre les animaux durant plusieurs mois.

Tous ces faits observés amènent naturellement à se demander si, avec une intensité des champs électromagnétiques augmentée, les constatations expérimentales ne seraient pas améliorées. En effet, il est logique de penser qu'avec une puissance accrue de l'appareil, les résultats pourraient être beaucoup plus rapides. Nous espérons entreprendre ces recherches très prochainement.

(*) Séance du 8 février 1965.

(1) M. R. Rivière, A. Priore, F. Berlureau, M. Fournier et M. Guérin, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4895.

(2) M. R. Rivière, I. Chouroulinkov et M. Guérin, *Bull. Assoc. franç. ét. Cancer*, 1965 (sous presse).

(*Laboratoire de Médecine expérimentale, Institut de Recherches scientifiques sur le Cancer, Villejuif, Seine* et *Laboratoire de Recherches scientifiques, Floirac-Bordeaux, Gironde.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 22 FÉVRIER 1965.

PRÉSIDENCE DE M. JACQUES TRÉFOUËL.

CORRESPONDANCE.

Le Directeur du Muséum national d'Histoire naturelle, M. **Roger Heim**, communique à l'Académie le vœu émis par l'Assemblée des professeurs de cet établissement, concernant la protection de l'Hotel de Buffon, à Dijon.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont offerts en hommage à l'Académie :

— par M. **Edmond Sergent**, *Les Travaux Scientifiques de l'Institut Pasteur en Algérie de* 1900 à 1962, dont il est l'auteur.

— par M. **Clément Bressou**, *Psychiatrie animale*, sous la direction de MM. A. Brion et Henri Ey.

— par M. **André Gougenheim**, *Précis d'Hydrologie marine et continentale*, par André Guilcher.

— par M. **Maurice Pardé**, *Études critiques sur la hauteur des crues. — Enquêtes à faire même par des non-spécialistes sur les très grandes crues. — Jaugeages récents de crues et extrapolation vers le haut des courbes de débits*, dont il est l'auteur.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Muséum national d'Histoire naturelle : *Louis Fage* 1883-1964 (*Notice biographique et bibliographique*), par Max Vachon.

2° Topologie et Géométrie différentielle : *Catégories structurées*. III, *Quintettes et applications covariantes, Catégories et structures : Extraits*; Annales scientifiques de l'École Normale Supérieure : *Catégories structurées*; Annales de l'Institut Fourier : *Catégories ordonnées, holonomie et cohomologie, Structures quotient*; *Sous-structures et catégories ordonnées*, par Charles Ehresmann.

3° *Contribution à l'étude de l'histoire de la médecine francaise avant la création de l'Académie* [de médecine], par LOUIS S. COPELMAN et I. KORN.

4° Commissariat à l'Énergie atomique. Rapport C. E. A. : n° R 2583 : *Contribution à l'étude des impuretés hydrogénées et oxygénées dans le sodium liquide*, par GÉRARD NAUD.

RAPPORTS DE DÉLÉGUÉS A DES ASSEMBLÉES OU CÉRÉMONIES.

M. **CAMILLE ARAMBOURG** rend compte de la cérémonie, où il représentait l'Académie, de la remise officielle au Gouvernement de Tanzania des documents préhistoriques découverts dans le gisement d'Oldoway.

M. **MARCEL ROUBAULT**, désigné par l'Académie comme Chef de la Délégation Française à la XXIIe Session du Congrès Géologique International, rend compte des conditions dans lesquelles s'est déroulée cette importante manifestation scientifique :

La XXIIe Session de ce Congrès s'est tenue à New-Delhi du 14 au 22 décembre 1964. Son organisation a été dans l'essentiel prise en charge par le Geological Survey of India, Service très important puisqu'il compte un personnel de 1000 géologues diplômés et plus de 5 000 agents, et, de ce fait, dispose de moyens matériels considérables. Cette organisation a été dans l'ensemble excellente et d'un niveau comparable à celui de manifestations similaires qui ont eu lieu précédemment en Europe ou en Amérique du Nord. Ce fait doit d'autant plus être souligné que le Congrès de New-Delhi était le premier Congrès de ce type organisé en Asie.

Suivant l'usage, le Congrès a été précédé et suivi par un ensemble de voyages permettant à des groupes limités de participants de parcourir diverses régions de l'Inde choisies en fonction de leurs particularités géologiques

La saison du Congrès était inhabituelle, mais choisie pour des raisons climatiques — un Congrès géologique accompagné de travaux sur le terrain ne pouvant se tenir pendant l'été, époque de la mousson; malgré cela, et bien que le mois de décembre corresponde dans la plupart des pays du Monde à une période scolaire, le nombre total des membres fut important : environ 1800.

La Délégation officielle française était de 20 personnes, auxquelles se sont ajoutés 60 autres géologues français venus soit à titre personnel, soit pour représenter divers Organismes publics ou privés.

Au total 75 Nations étaient représentées. Fait remarquable, le groupe français, avec ses 80 membres, était par ordre d'importance, le 4e : il était précédé par l'Inde, dont les représentants étaient évidemment nombreux, suivie des États-Unis et de l'U. R. S. S.; la délégation anglaise venait seulement après la délégation française.

Ce congrès a été considéré par l'Union indienne comme une manifestation exceptionnelle. C'est en effet le Président de la République, Dr S. Radhakrishnan, qui a présidé en personne la séance d'ouverture du Congrès; et parmi les manifestations diverses organisées en cours de session figurait une réception au Palais de la Présidence.

L'accueil réservé aux Congressistes français par son Excellence J. P. Garnier, Ambassadeur de France aux Indes, a été particulièrement chaleureux. Une réception donnée à l'Ambassade de France et qui a groupé près de 300 personnes a été extrêmement appréciée.

Sur le plan scientifique, il ne peut évidemment être question de résumer, même en quelques lignes, les résultats de ce Congrès au cours duquel ont été présentées près de 400 communications, réparties en 16 Sections; les sujets mis à l'ordre du jour ayant été bien entendu choisis pour une large part dans le domaine géologique de l'Asie méridionale (par exemple : Minéraux et Genèse des Pegmatites, Continent de Gondwana, Orogénèse himalayenne et alpine, Charnockites, etc.).

Tout en reconnaissant les efforts faits par la Nation hôte pour organiser ce Congrès dans les meilleures conditions, l'impression qui s'est dégagée, devant un horaire surchargé, a abouti à un vœu unanime pour que le règlement des Congrès géologiques internationaux soit modifié et que soit évitée dans l'avenir la juxtaposition de communications scientifiques d'intérêt très divers, les unes incontestablement importantes, les autres n'atteignant pas le niveau souhaitable pour une manifestation internationale.

Parallèlement au Congrès géologique lui-même, organisé dans le cadre de traditions anciennes — puisque le 1er Congrès de cette nature a eu lieu à Paris en 1878 — se tenait la réunion de l'Union Internationale des Sciences Géologiques, de création récente. Et le Congrès de New-Delhi a été l'occasion de débats importants pour préciser ce que devront être les relations futures des Congrès géologiques internationaux et de l'Union Internationale des Sciences Géologiques. Au cours de ces débats, sont intervenus notamment, M. Jean Goguel, Directeur du Service de la Carte géologique de la France, qui représentait la Délégation française à l'Union Internationale, et M. P. Routhier, Professeur à la Sorbonne, Chef adjoint de la Délégation au Congrès; sur les interventions faites, diverses mesures ont été adoptées afin d'éviter que le fonctionnement de certaines Commissions antérieurement rattachées au Congrès et dont les travaux furent particulièrement fructueux (telles que la Commission de la Carte géo-

logique du Monde, carte qui est essentiellement une œuvre française) ne soit pas entravé du fait de la réglementation assez stricte des Commissions des Unions internationales.

Enfin et à l'unanimité des Membres présents, il a été décidé à l'Assemblée générale de clôture, que le prochain Congrès Géologique International aurait lieu à Prague en 1968.

ÉLECTIONS DE MEMBRES OU CORRESPONDANTS.

Par la majorité des suffrages, M. **Paul Germain** est élu Correspondant pour la Section de Mécanique en remplacement de M. *Dimitri Riabouchinsky*, décédé.

DÉLÉGATIONS.

M. **André Guinier** est désigné pour représenter l'Académie à l'**International Conference on electron diffraction and the nature of defects in crystals** qui aura lieu à Melbourne (Australie) du 16 au 21 août 1965, en remplacement de M. **Jean Wyart**, empêché.

A 15 h 45 m l'Académie se forme en Comité secret.

La Séance est levée à 16 h 50 m.

L. B.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

HISTOIRE DES SCIENCES. — *Les collections de Michel Adanson.*

Note (*) de M. **Jean-Paul Nicolas**, présentée par M. Théodore Monod.

Le Cabinet d'Histoire naturelle et les collections de Michel Adanson consituent un ensemble peut-être unique dans l'histoire des Sciences du XVIIIe siècle. Les documents épars dans divers dépôts n'attirèrent pas l'attention des historiens parce qu'ils semblèrent *a priori* n'avoir pas été exploités. Il n'en est rien, et l'étude à laquelle je me suis livré durant plusieurs années montre au contraire leur importance.

Nous pouvons distinguer cinq grands ensembles :

1° De 1741 à 1748 Adanson, suivant les herborisations des de Jussieu, collecta les premières pièces aux environs de Paris. Ce lot resta probablement autonome jusqu'en 1783, car il fut alors donné par l'auteur à l'Académie des Sciences. Il représentait 1542 plantes et 1600 animaux en bocaux. Il est probable que toutes ces pièces furent perdues lors de la suppresion des Académies entre 1793 et 1795.

2° Adanson adressa du Sénégal à Réaumur plusieurs grands barils pleins d'Oiseaux et de Mammifères. Les genres nouveaux d'Oiseaux furent décrits en 1760 par Brisson (1), et les pièces incorporées au Cabinet du Roi après 1757.

3° Également du Sénégal, Adanson expédia à plusieurs reprises des plantes à Bernard de Jussieu qui les incorpora dans son herbier, et ce n'est pas sans surprise qu'on trouve dans le *Genera Plantarum* de A. L. de Jussieu, publié en 1789, mention de genres décrits d'après des notes manuscrites d'Adanson datant de 1752.

4° C'est entre 1765 et 1769 qu'Adanson céda au Cabinet du Roi, après examen de Buffon et Daubenton, 5 214 objets d'Histoire naturelle des trois règnes, dont plus de la moitié venaient du Sénégal. De nombreuses pièces furent utilisées par Buffon et Daubenton dans l'*Histoire naturelle générale* des Oiseaux et dans les suppléments sur les Mammifères. Le nom d'Adanson est cité plus de cent fois dans l'édition originale. Lacépède pour les Tortues, Geoffroy l'Aîné pour le Crocodile; Cuvier et Valenciennes pour les Poissons, peut-être Fabricius pour les Insectes, utilisèrent également les collections, qui encore de nos jours comprennent plusieurs types. Il n'en reste cependant actuellement que bien peu de choses, à l'exception des Poissons, de quelques pièces osseuses et de deux Reptiles. Tous les Oiseaux et Mammifères de l'ancien Cabinet du Roi ont été détruits. Signalons que le grainier du laboratoire de Phanérogamie du Muséum National d'Histoire naturelle

comprend probablement de nombreuses pièces cédées par Adanson, mais aujourd'hui indiscernables.

5° Enfin, Adanson conserva des doubles de toutes ses collections et ce fonds considérable fut gardé par ses descendants. Grâce à la générosité de M. Hugues de Rocquigny-Adanson, et à l'intérêt que leur portèrent les Professeurs Fischer-Piette, Bertin et Chevalier, les séries de coquillages actuels, l'herbier de Poissons et l'herbier général de botanique furent recueillis par le Muséum. Coquilles et Poissons furent l'objet d'études particulières (2), mais l'herbier ne fut jusqu'à présent le sujet d'aucun examen approfondi. Nous nous y sommes attaché, et avons décelé dans les 256 gros dossiers, groupant plus de 30 000 pièces, plusieurs ensembles nettement reconnaissables :

— Un vieux fonds, probablement donné par les de Jussieu à Adanson alors qu'il était étudiant comporte quelques pièces collées sur un carton fort, entoilé *recto verso*. Un second groupe est constitué par les récoltes sénégalaises répondant au catalogue de près de 500 genres que nous avons pu partiellement reconstituer. Aucune de ces pièces n'avait été jointe à la vente de 1765-1769. Les plantes y sont collées à la gomme sur un fort papier blanc et portent un numéro particulier. Un autre lot très important est constitué par des échantillons fixés sur un papier bulle à l'aide de bandelettes de papier collé, venant, en général, en tête d'une série de doubles non fixés. Les étiquettes libres ou collées comprennent des papiers provenant du fichier attribué à Deschizeaux (3). Dans ce lot figurent de très nombreuses pièces récoltées lors du voyage de 1779 en Europe méridionale, et représentant probablement un tiers de l'ensemble de l'herbier. Les échantillons rassemblés lors de la grande enquête sur les « bleds » de 1764 à 1767 constituent la matière de quatre gros cartons malheureusement très abîmés par les rats. Cette abondance de documents explique l'importance relative des graminées, qui, à elles seules, occupent 20 classeurs. Il en est de même pour toutes les collections faites par Adanson à propos des monstruosités, hybrides et variations qu'il poursuivit jusqu'en 1804. Un classeur complet de ces pièces se trouve aux États-Unis (4). Enfin il existe, à raison d'une dizaine d'exemplaires par dossier, des planches montées sur bristol blanc, avec cadre bistre. Je n'ai pu encore déceler la signification de cette présentation qui correspond à celle des planches de dessins et figures, mais comporte en en-tête des taxa linnéens et la synonymie de Tournefort ou Linné. L'écriture semble bien être celle d'Adanson, mais aucun document joint ne permet de l'affirmer. Les Cryptogames sont particulièrement bien représentés, mais proviennent généralement de collections postérieures à 1763. Notons que les *Familles des Plantes* sont particulièrement pauvres en Cryptogames. Dans l'herbier j'ai relevé 11 cartons pour les familles des Champignons et des Mousses. Quant à la taxinomie de l'herbier, elle est très rudimentaire, et bien inférieure à celle que nous avons pu reconstituer d'après l'examen comparé des manuscrits. Seuls les Champignons et les Mousses ont été reclassés selon les sections préconisées dans le manuscrit de la seconde édition des *Familles des Plantes*.

Ce qui est tout à fait remarquable dans cet ensemble, complet à l'exception de deux dossiers, c'est la part prise par Adanson dans sa constitution. D'après les sondages effectués, il n'y a pas plus de 10 % de pièces provenant de dons ou échanges. Parmi les correspondants cités nous avons relevé en premier lieu P. Sonnerat, qui adressa en 1776 un herbier de l'Ile-de-France parfaitement reconnaissable par sa présentation. Citons également Albrecht von Haller, Hacquet, Dombey, le Prince Pignatelli, Nicholson, mais tous pour une très faible part. Au contraire, l'herbier d'Adanson

n'est pas la seule collection où nous rencontrions de ses pièces. Nous avons la preuve de sa participation à l'herbier des de Jussieu, de Haller, de Lamarck, et peut-être aussi de Rousseau, Cavanilles, et même de l'Herbier du Conservatoire de Genève.

L'intérêt de toutes ces collections est de montrer combien Adanson participa au grand mouvement descriptif de la nature au XVIIIe siècle, que ce soit en Zoologie, en Botanique ou même en Minéralogie, puisqu'il adressa des échantillons à Rouelle, et céda à Buffon plus de 500 pièces comprenant des minerais, des roches, des sédiments, des terres. Mais ce cabinet est avant tout la preuve irréfutable de l'infatigable et incroyable activité d'Adanson, qui jusqu'à quelques mois avant sa mort récoltait et observait toutes les curiosités de son petit jardin « philosophique » de la rue Chantereine (5).

(*) Séance du 15 février 1965.

(1) M. J. BRISSON, *Ornithologie*, 6 vol. in-4°, Paris, 1760.

(2) L. BERTIN, *Les Poissons en herbier et le système ichtyologique de Michel Adanson*, in *Mémoires du Muséum National d'Histoire naturelle*, nouv. série, A, Zoologie, 1, fasc. 1, Paris, 1950, p. 1-45. — E. FISCHER-PIETTE, *Les Mollusques d'Adanson*, Rennes, 1942.

(3) On a trouvé, dans les manuscrits d'Adanson actuellement conservés à la Hunt Botanical Library (Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, Pennsylvanie, U. S. A.), un fichier de Botanique comprenant plusieurs milliers de fiches anciennes d'une écriture que W. D. Margadant a attribuée à Deschizeaux (voir *Adanson*, Pittsburgh, 1963, p. 268 et 361).

(4) Hunt Botanical Library, *vide supra*, note 3.

(5) Rue Chantereine, actuellement rue de la Victoire, où Adanson eut son dernier jardin. *Voir*, pour la biographie d'Adanson : J.-P. NICOLAS, *Adanson, the man*, in *Adanson*, I, p. 1-121.

(6, *rue de Liège, Royan, Charente-Maritime.*)

LOGIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sous-objets, quotients et images en catégories.* Note (*) de Mlle **Sarah Salvioli** et M. **Jorge Bosch**, présentée par M. Maurice Fréchet.

Extension des notions de sous-objets, quotients, images à des catégories plus générales que les catégories abéliennes.

1. Si $f : A \to B$ et $f' : A' \to B$ sont deux morphismes injectifs [d'après Grothendieck ([1])] dans une catégorie $\mathcal{C}$ quelconque, nous noterons $f < f'$, s'il existe une *bijection* $u : A \to A'$ avec $f = f'u$. On notera $\mathcal{C}_f$ la catégorie dont les objets sont les *injections* $g : K \to B$ telles que $f < g$, et dont les morphismes sont donnés par : $\mathrm{Hom}(g, g') = \{u\}$ si $g < g'$, avec $g = g'u$, $\mathrm{Hom}(g, g') = \emptyset$ autrement. Nous désignerons par T_f le foncteur $\mathcal{C}_f \to \mathcal{C}$ donné par $T_f(g) = A'$ si $g : A' \to B$, et $T_f(u) = u$ pour tout morphisme u de $\mathcal{C}_f$. S'il existe dans $\mathcal{C}$ un objet X, limite directe de T_f au sens de Kan ([2]), on dira que X est un *sous-objet généralisé de* B *correspondant à l'injection* f : $A \to B$.

2. Pour tout objet B de $\mathcal{C}$, désignons par $I(B) : \mathcal{C}_f \to \mathcal{C}$ le foncteur qui à tout objet de $\mathcal{C}_f$ fait correspondre l'objet B, et à tout morphisme l'identité de B. Alors la formule $\tilde{f}(g) = g$ définit une transformation naturelle $\tilde{f} : T_f \to I(B)$, et il existe donc, d'après la définition de la limite, un morphisme unique $i_X : X \to B$ qui rend commutatif un diagramme évident. Si l'on introduit la notion de catégorie *bijectivement normalisée* en imposant la condition que f bijectif et gf injectif impliquent g injectif, on voit que dans une telle catégorie le morphisme i_X que nous venons de construire est injectif : nous l'appellerons *injection canonique du sous-objet* X *dans* B, *correspondant au morphisme* f. Dans le cas où i_X est un sous-truc au sens de Grothendieck ([1]), nous dirons simplement que X est un sous-objet de B, et que i_X est son *inclusion* canonique correspondante à f. On peut développer les notions duales, en utilisant les surjections et les limites inverses, donnant lieu ainsi à la définition d'*objet quotient.*

3. On voit que les sous-objets dans la catégorie usuelle des ensembles, correspondent d'une manière évidente aux sous-ensembles. Pour les structures un peu plus compliquées, nous avons les résultats suivants. Nous prendrons d'abord comme *espaces annelés sur le corps* K, les couples (X, A), où X est un espace topologique et A est la fonction qui à chaque ouvert U fait correspondre l'anneau A (U) des fonctions *régulières* ou *admissibles* dans U, à valeurs dans K, satisfaisant aux axiomes habituels. Nous dirons que (Y, A') est un *sous-espace annelé* de (X, A) si Y est sous-espace topologique de X et, pour tout ouvert U de Y, A' (U) est l'ensemble des fonc-

tions f telles que, pour chaque point $x \in U$, il y a un ouvert V dans X et une fonction $g : V \to K$, avec

$$x \in V, \quad g \in A(V), \quad g|U \cap V = f|U \cap V.$$

PROPOSITION. — *L'espace annelé sur* K, (Y, A'), *est équivalent à un sous-espace annelé de* (X, A) *si et seulement s'il est sous-objet généralisé de* (X, A) *au sens du n° 1, correspondant à une injection dans la catégorie usuelle des espaces annelés sur* K.

PROPOSITION. — *Un groupe topologique* G' *est équivalent à un sous-groupe topologique de* G *si et seulement s'il est sous-objet généralisé au sens du n°* 1, *correspondant à une injection dans la catégorie usuelle des groupes topologiques.*

PROPOSITION. — *Une catégorie* $\mathcal{B}$ *est équivalente (en tant qu'objet de la catégorie de toutes les catégories d'un certain univers) à une sous-catégorie (au sens habituel) de la catégorie* $\mathcal{A}$, *si et seulement si* $\mathcal{B}$ *est sous-objet généralisé de* $\mathcal{A}$ *au sens du n°* 1, *correspondant à une injection dans ladite catégorie de catégories.*

4. Dans tout ce qui suit, les catégories seront bijectivement normalisées, au sens du n° 2. Étant donné le morphisme $u : A \to B$ dans la catégorie $\mathcal{C}$, nous noterons maintenant $\mathcal{C}_u$ la catégorie dont les objets sont les morphismes $m : A' \to B$ tels que $u < m$ au sens qu'il existe au moins une *surjection* $r : A \to A'$ avec $u = mr$, et dont les morphismes sont donnés par : $\text{Hom}(m, m') = \{ r_i \}$, avec r_i surjection et $m = m'r_i$, dans le cas où $m < m'$, et $\text{Hom}(m, m') = \emptyset$ dans le cas contraire. Soit $T_u : \mathcal{C}_u \to \mathcal{C}$ le foncteur défini par $T_u(m) = A'$ (pour $m : A' \to B$ objet de $\mathcal{C}_u$) et $T_u(r) = r$ (pour r morphisme dans $\mathcal{C}_u$). S'il existe un objet X, limite directe du foncteur T_u, nous dirons que X est *image inductive du morphisme* u.

5. PROPOSITION. — *Si* $\mathcal{C}$ *est une catégorie abélienne* [au sens de ([1])] *et* $u : A \to B$ *est un morphisme de* $\mathcal{C}$, *alors l'image de* u *au sens de Grothendieck* [([1]), trivialement modifié] *est image inductive de* u.

Si dans les définitions du n° 4 nous prenons comme objets de $\mathcal{C}_u$ seulement les *injections* φ telles que $u < \varphi$ (le signe $<$ défini comme au n° 4), et comme $\text{Hom}(\varphi, \varphi')$ les mêmes qu'auparavant, nous arrivons au concept d'*image inductive restreinte.*

PROPOSITION. — *Soient* $\mathcal{C}$ *une catégorie abélienne, et* A, B, D *des objets de* $\mathcal{C}$. *Alors, si* D *est image inductive restreinte du morphisme* $u : A \to B$, D *est aussi, à une équivalence près, image de* u *au sens de Grothendieck.*

6. La méthode suivie pour établir, au n° 2, la définition de l'inclusion canonique d'un sous-objet, permet ici de définir l'inclusion canonique $i_u : \text{Im}(u) \to B$ de l'image inductive $\text{Im}(u)$ du morphisme u. Le morphisme i_u n'est pas nécessairement injectif.

LEMME. — *Si* $u : A \to B$ *est injectif, son image inductive* $\text{Im}(u)$ *est aussi image inductive restreinte de* u.

PROPOSITION. — *Si le morphisme u a une image inductive* $\mathrm{Im}(u)$ *et si son inclusion canonique* i_u *a une image inductive* $\mathrm{Im}(i_u)$, *alors* $\mathrm{Im}(u)$ *et* $\mathrm{Im}(i_u)$ *sont équivalents.*

Du lemme et de la proposition précédents il résulte que, dans les catégories où i_u est injectif, toute image inductive est équivalente à une image inductive restreinte du même morphisme.

(*) Séance du 1er février 1965.

(1) A. GROTHENDIECK, *Tohoku Math. J.*, 19, 1957.

(2) D. M. KAN, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 87, 1958.

(*Faculdad de Ciencias, Fisico-matemáticas, Calles 1 y 47, La Plata, Argentine.*)

THÉORIE DES ENSEMBLES. — *Sur les correspondances entre ensembles.* Note (*) de M. **André Charrueau**, présentée par M. Henri Villat.

La présente Note fait suite à deux autres (1) dont nous conservons les notations. Le numérotage des formules et celui des théorèmes prolongent ceux de la seconde Note.

1. *Remarque.* — Supposons que chaque élément de β ait un antécédent et un seul dans E_2 par φ et que cet antécédent soit le même élément y_0 de E_2 pour tous les éléments de β. Nous avons alors

(9) $$[\text{noy}E_2, \varphi] = [\mathcal{N}\text{oy}E_2, \varphi] = \{y_0\}.$$

On peut faire des remarques du même genre pour E_1, f, α et pour E_1, φf, γ.

Théorème 4. — Si $\beta \subseteq \gamma$, on a

(10) $$f(E_1) \cap [\mathcal{N}\text{oy}E_2, \varphi] \subseteq f([\mathcal{N}\text{oy}E_1, \varphi f]).$$

Théorème 5. — *On considère le cas de* $\beta \supseteq \gamma$ *et l'on suppose que* f *est une application de* E_1 *ou d'une partie de* E_1 *dans* E_2. *Désignant encore par* A *une partie quelconque de* E_1, *on a*

(11) $$f(A) \cap [\mathcal{N}\text{oy}E_2, \varphi] \supseteq f(A \cap [\mathcal{N}\text{oy}E_1, \varphi f]) \quad \text{si} \quad \beta \supset \gamma.$$

(12) $$f(A) \cap [\mathcal{N}\text{oy}E_2, \varphi] = f(A \cap [\mathcal{N}\text{oy}E_1, \varphi f]) \quad \text{si} \quad \beta = \gamma,$$

Remarque. — Si $\beta \supseteq \gamma$ et avec la même hypothèse relative à f, on a

(13) $$[\mathcal{N}\text{oy}E_2, \varphi] \supseteq f([\mathcal{N}\text{oy}E_1, \varphi f]).$$

Théorème 6. — *Dans le cas de* $\beta \supseteq \gamma$ *et lorsque* f *est une application de* E_1 *ou d'une partie de* E_1 *dans* E_2, *on a*

(14) $$f(E_1) \cap [\mathcal{N}\text{oy}E_2, \varphi] \supseteq f([\mathcal{N}\text{oy}E_1, \varphi f]) \quad \text{si} \quad \beta \supset \gamma,$$

(15) $$f(E_1) \cap [\mathcal{N}\text{oy}E_2, \varphi] = f([\mathcal{N}\text{oy}E_1, \varphi f]) \quad \text{si} \quad \beta = \gamma.$$

Théorème 7. — *On suppose que* f *est une application de* E_1 *ou d'une partie de* E_1 *dans* E_2 *et que* α *se réduit à un seul élément* α_0 *de* E_2. *On désigne par* $\mathcal{I}$ *l'intersection de* $f(E_1)$ *et de* $[\mathcal{N}\text{oy}E_2, \varphi]$.

Dans le cas de $\beta \subseteq \gamma$, *pour que* $\mathcal{I}$ *se réduise à* α_0 *ou soit vide, il suffit qu'on ait*

(16) $$[\mathcal{N}\text{oy}E_1, f] \supseteq [\mathcal{N}\text{oy}E_1, \varphi f].$$

Dans le cas de $\beta \supseteq \gamma$, *pour que* $\mathcal{I}$ *se réduise à* α_0, *il faut qu'on ait* (16).

Dans le cas de $\beta \supseteq \gamma \supseteq \varphi(\alpha_0)$, *pour que* $\mathcal{I}$ *se réduise à* α_0, *il faut qu'on ait*

(17) $$[\mathcal{N}\text{oy}E_1, f] = [\mathcal{N}\text{oy}E_1, \varphi f].$$

Enfin, dans le cas de $\beta = \gamma \supseteq \varphi(\alpha_0)$, *pour que* $\mathcal{I}$ *se réduise à* α_0, *il faut et il suffit que*

(18) $$[\mathcal{N}\text{oy}E_1, f] = [\mathcal{N}\text{oy}E_1, \varphi f] \neq \emptyset.$$

Remarques. — 1° L'hypothèse $\gamma \supseteq \varphi(\alpha_0)$ intervient dans une partie du théorème 7, parce qu'elle entraîne la formule (2) du théorème 1 de la deuxième Note. Elle peut être remplacée ici par l'hypothèse $\alpha_0 \in \mathcal{C}$, d'après la remarque 2° relative au théorème 1 précité. Il y a lieu de noter que, pour $\beta = \gamma$, $\mathcal{C} = [\mathcal{N}\text{oy}\ E_2, \varphi]$.

2° Si f est encore une application de E_1 ou d'une partie de E_1 dans E_2, si $\beta = \gamma$, si α se réduit encore à un seul élément α_0 et si l'on a (17), $\mathcal{J}$ est vide ou se réduit à α_0 selon que les deux membres de (17) sont vides ou non.

3° Pour que $\alpha_0 \in [\mathcal{N}\text{oy}\,E_2, \varphi]$, il faut et il suffit que $\beta \cap \varphi(\alpha_0)$ ne soit pas vide.

4° L'égalité est seule possible dans (16) quand on a $\gamma \supseteq \varphi(\alpha_0)$.

5° Ici, $[\text{noy}\,E_1, f] = [\mathcal{N}\text{oy}\,E_1, f]$ puisque α se réduit à un élément unique de E_2.

Théorème 8. — *On suppose que* φf *est une application de* E_1 *ou d'une partie de* E_1 *dans* E_2 *et que* φ *est une application de* E_2 *ou d'une partie de* E_2 *dans* E_3, *dont l'ensemble de définition contient l'image dans* E_2 *par* f *d'une partie*, A, *de* E_1. *On suppose aussi que* β *et* γ *se réduisent à un seul et même élément de* E_3. *On a alors une formule identique à* (12).

Remarque. — Ce théorème est indépendant de α. Il se confond avec le théorème 8 de notre première Note.

2. Supposons qu'au paragraphe 1 de notre première Note, dans les définitions de $[\text{noy}\,E_1, f]$ et de $[\text{noy}\,E_1, \varphi f]$, on remplace les mots « ensemble des éléments de E_1 tels que chacun d'eux » par « ensemble des parties de E_1 telles que chacune d'elles » et, dans la définition de $[\text{noy}\,E_2, \varphi]$, les mots « ensemble des éléments de E_2 tels que chacun d'eux » par « ensemble des parties de E_2 telles que chacune d'elles ». On définit ainsi des ensembles de parties de E_1 ou de E_2 pour lesquels on peut adopter les notations $[\text{noy}\,\mathfrak{P}(E_1), f]$, $[\text{noy}\,\mathfrak{P}(E_2), \varphi]$, $[\text{noy}\,\mathfrak{P}(E_1), \varphi f]$. Et il est possible encore d'établir une théorie correspondant à ces définitions nouvelles.

3. On pourrait également opérer d'une manière analogue en ce qui concerne $[\mathcal{N}\text{oy}\,E_1, f]$, $[\mathcal{N}\text{oy}\,E_2, \varphi]$ et $[\mathcal{N}\text{oy}\ E_1, \varphi f]$, définis dans le paragraphe 1 de notre deuxième Note.

4. Dans les définitions de $[\text{noy}\,E_1, f]$, $[\text{noy}\,E_2, \varphi]$, $[\text{noy}\,E_1, \varphi f]$ (§ 1 de la première Note), on pourrait remplacer les mots « contient la partie donnée » par « est égale à la partie donnée » ou par « est incluse (strictement ou non) dans la partie donnée ». On pourrait faire de même pour $[\text{noy}\,\mathfrak{P}(E_1), f]$, $[\text{noy}\,\mathfrak{P}(E_2), \varphi]$, $[\text{noy}\,\mathfrak{P}(E_1), \varphi f]$ (§ 2 de la présente Note). Et l'on peut établir une théorie correspondant à chacun de ces systèmes de trois définitions nouvelles. Ces diverses théories ont différents liens entre elles.

(*) Séance du 8 février 1965.

(1) A. Charrueau, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2741 et 4493; 260, 1965, p. 1831.

(43, *avenue Ferdinand Buisson, Paris*, 16e.)

ALGÈBRE HOMOLOGIQUE. — *Catégorie quotient d'une catégorie par une sous-catégorie.* Note (*) de M. **Charles Ehresmann**, présentée par M. René Garnier.

Notions de sous-catégorie propre et de sous-catégorie distinguée. Les éléments d'une sous-catégorie propre peuvent être « universellement » transformés en épimorphismes. Condition nécessaire et suffisante pour qu'il existe une catégorie quotient d'une catégorie par une sous-catégorie $G^{\cdot}$; construction explicite de cette catégorie quotient si $G^{\cdot}$ est propre.

Si $H^{\cdot}$ est une catégorie, nous désignons par $H^{\cdot}_0$ la classe de ses unités, par α et β ses applications source et but, par $R_d(H^{\cdot})$ [resp. $R_g(H^{\cdot})$] la classe de ses épimorphismes (resp. ses monomorphismes), par $R(H^{\cdot})$ la classe intersection $R_d(H^{\cdot}) \cap R_g(H^{\cdot})$, par $\square H^{\cdot}$ la classe de ses quatuors (1). Si $G^{\cdot}$ est une sous-catégorie de $H^{\cdot}$, soit $\square(H^{\cdot}; H, G)$ la sous-classe de $\square H^{\cdot}$ formée des

$$(g', h', h, g) \in \square H^{\cdot} \quad \text{tels que } g \in G \text{ et } g' \in G.$$

Si ρ est une relation d'équivalence sur H et s'il existe un graphe multiplicatif quotient de $H^{\cdot}$ par ρ, nous désignons ce quotient par $H^{\cdot}/\rho$.

Soient $\mathcal{M}$ une catégorie pleine d'applications, $\mathcal{N}'$ et $\mathcal{F}$ les catégories correspondantes des homomorphismes entre graphes multiplicatifs et des foncteurs (1). Soit $p_{\mathcal{N}'}$ (resp. $p_{\mathcal{F}}$) le foncteur canonique

$$(K^{\cdot}, \Phi, H^{\cdot}) \to (K, \Phi, H)$$

de $\mathcal{N}'$ (resp. $\mathcal{F}$) vers $\mathcal{M}$. Si M' est une partie de M, l'injection canonique de M' dans M est notée (M, ι, M').

Si $C^{\cdot}$ est une catégorie et $C'^{\cdot}$ une sous-catégorie pleine de $C^{\cdot}$, on appelle foncteur $(C', C^{\cdot})$-projection naturalisé un foncteur naturalisé (Π, π) tel que $\pi(e)$ soit un C'-projecteur (1) dans C, pour tout $e \in C^{\cdot}_0$.

1. Sous-catégories propres d'une catégorie. — Soit $H^{\cdot}$ une catégorie.

Définition. — On dira qu'une sous-catégorie $G^{\cdot}$ de $H^{\cdot}$ est *propre* si l'on a $H^{\cdot}_0 \subset G$ et si les conditions $h \in H$ (resp. $h \in G$), $g \in G$ et $\beta(h) = \beta(g)$ entraînent qu'il existe $(g, h, h', g') \in \square(H^{\cdot}; H, G)$ (resp. $\in \square G^{\cdot}$).

Tout sous-groupoïde $G^{\cdot}$ de $H^{\cdot}$ tel que $H^{\cdot}_0 \subset G$ est propre dans $H^{\cdot}$.

Soit $\overline{\mathcal{V}}_0$ la classe des couples $(H^{\cdot}, C)$ tels que $C^{\cdot}$ soit une sous-catégorie de $H^{\cdot}$ contenant $H^{\cdot}_0$. Soit $\overline{\mathcal{V}}$ la catégorie dont les éléments sont les triplets $((H^{\cdot}_2, C_2), \varphi, (H^{\cdot}_1, C_1))$ tels que

$$(H^{\cdot}_i, C_i) \in \overline{\mathcal{V}}_0 \quad (i = 1, 2), \qquad (H^{\cdot}_2, \varphi, H^{\cdot}_1) \in \mathcal{F} \qquad \text{et} \qquad \varphi(C_1) \subset C_2,$$

la loi de composition étant définie par

$$((H^{\cdot}_4, C_4), \varphi', (H^{\cdot}_3, C_3)).((H^{\cdot}_2, C_2), \varphi, (H^{\cdot}_1, C_1)) = ((H^{\cdot}_4, C_4), \varphi'\varphi, (H^{\cdot}_1, C_1))$$

si, et seulement si, $(H^{\cdot}_3, C_3) = (H^{\cdot}_2, C_2)$.

Soit $\mathcal{V}_0$ la classe des $(H^{\cdot}, C)$ tels que $C^{\cdot}$ soit une sous-catégorie propre de $H^{\cdot}$. Soit $\mathcal{V}'_0$ la classe des $(H^{\cdot}, C) \in \mathcal{V}_0$ vérifiant la condition :

Si $f.h = f.h'$, où $f \in C$, $h \in H$ et $h' \in H$, il existe $f' \in C$ tel que $h.f' = h'.f'$. Soit $\mathcal{V}''_0$ la classe des $(H^{\cdot}, C) \in \mathcal{V}_0$ tels que $(H^{\star}, C) \in \mathcal{V}_0$, où $H^{\star}$ est la catégorie duale de $H^{\cdot}$; posons $\tilde{\mathcal{V}}_0 = \mathcal{V}'_0 \cup \mathcal{V}''_0$. Soit $\mathcal{V}^d_0$ (resp. $\mathcal{V}^r_0$) la classe des $(H^{\cdot}, C) \in \mathcal{V}_0$ tels que $C \subset R_d(H^{\cdot})$ [resp. $C \subset R(H^{\cdot})$]. Soient $\mathcal{V}$ (resp. $\tilde{\mathcal{V}}$, $\mathcal{V}^d$, $\mathcal{V}^r$) les sous-catégories pleines de $\overline{\mathcal{V}}$ ayant $\mathcal{V}_0$ (resp. $\tilde{\mathcal{V}}_0$, $\mathcal{V}^d_0$, $\mathcal{V}^r_0$) pour classes d'objets.

Théorème. — *Il existe un foncteur $(\mathcal{V}^d, \mathcal{V})$-projection naturalisé* (R, r) *et un foncteur $(\mathcal{V}^r, \tilde{\mathcal{V}})$-projection naturalisé* $(\tilde{R}, \tilde{r})$.

On montre qu'on a

$$r(H^{\cdot}, C) = ((H^{\cdot}/\sigma, \tilde{\sigma}(C)), \tilde{\sigma}, (H^{\cdot}, C)),$$

où σ est la relation d'équivalence sur H telle que :

$h \sim h'$ si, et seulement si, il existe $f \in C$ tel que $h.f = h'.f$,
et où $\tilde{\sigma}$ est l'application $h \to h \bmod \sigma$. Si $(H^{\cdot}, C) \in \mathcal{V}'_0$, on a $\tilde{r}(H^{\cdot}, C) = r(H^{\cdot}, C)$. Si $(H^{\cdot}, C) \in \mathcal{V}''_0$, alors

$$\tilde{r}(H^{\cdot}, C) = ((H^{\cdot}/\sigma', \tilde{\sigma}'(C)), \tilde{\sigma}', (H^{\cdot}, C)),$$

où σ' est la relation d'équivalence sur H :

$h \sim h'$ si, et seulement si, il existe $f \in C$ et $f' \in C$ tels que $f'.h.f = f'.h'.f$.

2. Sous-catégories distinguées. — Soient $H^{\cdot}$ une catégorie et $G^{\cdot}$ une sous-catégorie.

Définition. — On dira que $(\hat{\rho}, (H^{\cdot}, \iota, G^{\cdot}))$ est une *suite exacte courte* si $\hat{\rho}$ est une $p_{\mathcal{F}}$-surjection ([1]), $\hat{\rho}(G) \subset \beta(\hat{\rho})_0$ et si, lorsque

$$\Phi = (K^{\cdot}, \underline{\Phi}, H^{\cdot}) \in \mathcal{F} \quad \text{et} \quad \Phi(G) \subset K^{\cdot}_0,$$

il existe $\Phi' \in \mathcal{F}$ vérifiant $\Phi'.\hat{\rho} = \Phi$. Si, de plus, il existe une relation d'équivalence ρ sur H telle que $\hat{\rho}(h) = h \bmod \rho$, on dit que $\beta(\hat{\rho}) = (H/\rho)^{\cdot}$ est la *catégorie quotient de* $H^{\cdot}$ *par* $G^{\cdot}$, notée $H^{\cdot}/G^{\cdot}$.

Cette définition modifie un peu celle de ([2]).

Définition. — On appelle *sous-catégorie distinguée de* $H^{\cdot}$ une sous-catégorie $G^{\cdot}$ de $H^{\cdot}$ telle qu'il existe une suite exacte courte $(\hat{\rho}, (H^{\cdot}, \iota, G^{\cdot}))$ et que $G^{\cdot}$ soit le noyau de $\hat{\rho}$ (= classe des $g \in H$ pour lesquels $\hat{\rho}(g) \in \beta(\hat{\rho})_0$). On dira qu'une sous-catégorie $C^{\cdot}$ de $H^{\cdot}$ *engendre une sous-catégorie distinguée de* $H^{\cdot}$ s'il existe une plus petite sous-catégorie distinguée de $H^{\cdot}$ contenant C.

Proposition. — *S'il existe une catégorie quotient de* $H^{\cdot}$ *par* $G^{\cdot}$, *alors* $G^{\cdot}$ *engendre une sous-catégorie distinguée* $\overline{G}^{\cdot}$ *de* $H^{\cdot}$ *et l'on a* $H^{\cdot}/G^{\cdot} = H^{\cdot}/\overline{G}^{\cdot}$.

Identifions $\mathcal{F}$ à la sous-catégorie pleine de $\overline{\mathcal{V}}$ ayant pour objets les couples $(H^{\cdot}, H^{\cdot}_0)$. Rappelons ([1]) qu'il existe un foncteur $(\mathcal{F}, \mathcal{N}')$-projection naturalisé $(\nu, \tilde{\nu})$ tel que, pour tout $K^{\cdot} \in \mathcal{N}'_0$, la catégorie $\nu(K^{\cdot})$ soit

une catégorie quotient strict de la catégorie des chemins associée au graphe sous-jacent à $K^{\cdot}$.

Soit $(H^{\cdot}, G) \in \overline{\mathcal{V}}_0$; nous désignerons par (H, A, H) la relation :

$(h', h) \in A$ si, et seulement si, il existe $(g', h', h, g) \in \square(H^{\cdot}; H, G)$, et par $\bar{\rho}$ la relation d'équivalence bicompatible sur $H^{\cdot}$ engendrée [1] par (H, A, H).

Théorème. — *Il existe un foncteur* $(\mathcal{F}, \overline{\mathcal{V}})$*-projection naturalisé* (V, ν) *tel que*

$$\nu(H^{\cdot}, G) = (\nu(H^{\cdot}/\bar{\rho}), \underline{\tilde{\nu}}(H^{\cdot}/\bar{\rho})\,\tilde{\bar{\rho}}, (H^{\cdot}, G)), \qquad où \quad \underline{\tilde{\nu}}(H^{\cdot}/\bar{\rho}) = p_{\mathcal{M}'}(\tilde{\nu}(H^{\cdot}/\bar{\rho})).$$

De plus, il existe une catégorie quotient de $H^{\cdot}$ *par* $G^{\cdot}$ *si, et seulement si,* $\nu(H^{\cdot}/\bar{\rho})$ *est une surjection.*

Remarque. — Pour certains $(H^{\cdot}, G) \in \overline{\mathcal{V}}_0$, il n'existe pas de catégorie quotient de $H^{\cdot}$ par $G^{\cdot}$.

3. Catégorie quotient d'une catégorie par une sous-catégorie propre. — Nous allons montrer comment on peut construire explicitement la catégorie $H^{\cdot}/G^{\cdot}$ dans certains cas.

Théorème. — *Si* $G^{\cdot}$ *est une sous-catégorie propre de* $H^{\cdot}$ *et si* $(H^{\cdot}, G) \in \tilde{\mathcal{V}}_0$, *il existe une catégorie quotient de* $H^{\cdot}$ *par* $G^{\cdot}$.

On montre d'abord que, dans le cas où $G \subset R_g(H^{\cdot})$, la relation $\bar{\rho}$ (*voir* n° 2) est définie comme suit :

Soit ρ la relation d'équivalence sur H :

$(h_1, h_2) \in \rho$ si, et seulement si, il existe

$$(g'_i, h_i, h, g_i) \in \square(H^{\cdot}; H, G) \qquad (i = 1, 2).$$

Alors on a $h' \sim h \bmod \bar{\rho}$ si, et seulement si, il existe deux familles $(f_i^j)_{i \leq m, j \leq n}$ et $(f'^j_i)_{i \leq m, j \leq n}$ telles que $(f_i^j, f'^j_i) \in \rho$ si $i \leq m$, $j \leq n$, et que, en posant

$$f^j = f_m^j . f_{m-1}^j \ldots f_1^j \qquad \text{et} \qquad f'^j = f'^j_m . f'^j_{m-1} \ldots f'^j_1,$$

on ait

$$h = f^1, \qquad h' = f'^n \qquad \text{et} \qquad f'^j = f^{j+1} \quad \text{si } 1 \leq j < n.$$

De plus, il existe une catégorie quotient strict de $H^{\cdot}$ par $\bar{\rho}$ et l'on a $H^{\cdot}/\bar{\rho} = H^{\cdot}/G^{\cdot}$.

Si $(H^{\cdot}, G) \in \tilde{\mathcal{V}}_0$, alors $(\tilde{H}^{\cdot}, \tilde{G}) = \tilde{R}(H^{\cdot}, G)$ (*voir* n° 1) vérifie les conditions précédentes et l'on a $H^{\cdot}/G^{\cdot} = \tilde{H}^{\cdot}/\tilde{G}^{\cdot}$.

Corollaire. — *Si* $G^{\cdot}$ *est un sous-groupoïde de* $H^{\cdot}$, *il existe une catégorie quotient de* $H^{\cdot}$ *par* $G^{\cdot}$.

Ce corollaire est aussi un corollaire d'un théorème de [2].

Théorème. — *Soit* $(H^{\cdot}, G) \in \mathcal{V}'_0$. *Supposons que les conditions*

$$(g', h', h, g) \in \square(H^{\cdot}; H, G) \qquad et \qquad g'' \in \beta(h').G.\beta(h)$$

entraînent qu'il existe $(g'', h', h, f) \in \square(H^\cdot;\, H, G)$. *Alors* $G^\cdot$ *engendre une sous-catégorie distinguée* $\overline{G}^\cdot$ *de* $H^\cdot$ *et* $\overline{G}$ *est la classe des* $k \in H$ *pour lesquels il existe* $g \in G$ *et* $g' \in G$ *vérifiant* $k.g = g'$.

On montre que, si $G \subset R_g(H^\cdot)$, la relation ρ (*voir* plus haut) est une relation d'équivalence bicompatible sur $H^\cdot$, et, par suite, $H^\cdot/G^\cdot = H^\cdot/\rho$. Le cas général se ramène à ce cas, par l'intermédiaire de la projection $\tilde{R}(H^\cdot, C)$.

COROLLAIRE. — *Soit* $G^\cdot$ *un sous-groupoïde de* $H^\cdot$ *contenant* $H_0^\cdot$ *et vérifiant la condition :*

(o) *Si* $h \in H$ *et* $g \in \beta(h).G.\beta(h)$, *il existe* $g' \in G$ *tel que* $g.h = h.g'$. *Alors* $G^\cdot$ *est un sous-groupoïde distingué de* $H^\cdot$.

COROLLAITE 2. — *Soient* $H^\cdot$ *un groupoïde et* $G^\cdot$ *un sous-groupoïde de* $H^\cdot$ *contenant* $H_0^\cdot$. $G^\cdot$ *est distingué dans* $H^\cdot$ *si, et seulement si, on a* $h^{-1}.G.h \subset G$ *pour tout* $h \in H$.

En particulier, si $H^\cdot$ est un groupe et $G^\cdot$ un sous-groupe de $H^\cdot$, la sous-catégorie distinguée $\overline{G}^\cdot$ de $H^\cdot$ engendrée par $G^\cdot$ est le sous-groupe distingué engendré par $G^\cdot$ (au sens usuel) et l'on a $H^\cdot/G^\cdot = H^\cdot/\overline{G}^\cdot$.

4. APPLICATION. — Soit $\overline{p} = (K^\cdot, p, H^\cdot)$ un foncteur. Soient F une sous-classe de K et $\overline{F}^\cdot$ une sous-catégorie propre de $H^\cdot$ telles que

$$\overline{F} \subset R_g(H^\cdot), \quad p(\overline{F}) \subset F, \quad F.p(\overline{F}) \subset F \quad \text{et} \quad \alpha(F) = p(H_0^\cdot).$$

Soient $\sqsupset(F, \overline{p})$ et $\boxminus(F, \overline{p})$ les catégories définies formellement comme dans ([3]). Soit $G^\cdot$ la sous-catégorie de $\sqsupset(F, \overline{p})$ formée des $(f, f.p(\overline{f}), \overline{f})$, où $\overline{f} \in \overline{F}$, et soit $G'^\cdot$ la sous-catégorie de $\boxminus(F, \overline{p})$ formée des $(\beta(f), t)$ tels que $t \in G$.

THÉORÈME. — *Il existe une catégorie* $\hat{C}^\cdot$ *quotient de* $\sqsupset(F, \overline{p})$ *par* $G^\cdot$ *et une catégorie* $\tilde{C}^\cdot$ *quotient de* $\boxminus(F, \overline{p})$ *par* $G'^\cdot$.

Si $(F, \overline{F})$ est un couple $\overline{p}$-admissible, les catégories $\tilde{C}^\cdot$ et $\hat{C}^\cdot$ sont identiques aux catégories de même nom construites dans ([3]).

(*) Séance du 15 février 1965.

([1]) *Comm. Math. Helv.*, 1963, p. 219-283.

([2]) *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2050.

([3]) *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 30.

(*Institut Henri Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Calcul de la probabilité d'évolution d'une trajectoire en présence de bruit.* Note (*) de MM. **Étienne Deffontaines** et **Norbert Ségard**, transmise par M. Maurice Ponte.

Cette Note définit un modèle mathématique de la trajectoire. A partir de l'écart mesuré par rapport à la position prévue en considérant une trajectoire rectiligne, nous déterminons la probabilité d'avoir eu effectivement une trajectoire rectiligne entre deux instants de mesure.

Les correcteurs destinés à prévoir une trajectoire à données échantillonnées en présence de bruit ont été étudiés, soit dans le cadre de l'optimisation au sens de Wiener-Hopf [(1), (2)], soit pour des trajectoires rectilignes (3); ce second type de correcteur s'avère inefficace lors d'une évolution; nous nous proposons donc, dans le cas d'une trajectoire constituée de tronçons de droites, de déterminer à partir de la mesure de l'écart sur la prédiction, la probabilité d'avoir eu une évolution.

1. Modèle de l'entrée. — En général, nous pouvons considérer la trajectoire rapportée à un plan et constituée de tronçons de droites raccordés par des arcs de cercles, la vitesse le long de la trajectoire étant pratiquement uniforme. Nous supposons que les instants où la trajectoire prend une accélération transverse sont répartis à la Poisson dans le temps avec une période moyenne τ; les durées d'accélération seront en moyenne τ_1. Nous considérons seulement ce qui se passe entre deux instants de mesure (séparés de T_n). La probabilité d'avoir une trajectoire rectiligne dans l'intervalle T_n est celle de ne pas avoir de début d'arc de cercle pendant cet intervalle T_n et l'intervalle τ_1 qui le précède,

$$P(O, T_n+\tau_1) = \exp - \frac{T_n+\tau_1}{\tau} = A.$$

Dans le cas contraire, la trajectoire ne sera pas une droite; on peut alors envisager trois cas, selon que c'est un tronçon de droite puis un arc de cercle, uniquement un arc de cercle ou un arc de cercle puis un tronçon de droite; et nous pourrions calculer *a priori* les probabilités relatives à ces trois cas. En fait nous devrions, comme il sera vu plus loin, calculer la probabilité *a posteriori* d'avoir eu la trajectoire selon l'un de ces trois cas lorsque la mesure après l'intervalle T_n a été faite. Comme le rayon du cercle est de longueur aléatoire, le calcul deviendra inextricable, n'aura pas la même forme à chaque mesure et ne pourra donc pas être tabulé à l'avance. D'autre part, l'accélération γ sera toujours évaluée de façon très imprécise et la prédiction devra toujours se faire comme si la trajectoire était rectiligne pendant l'intervalle suivant. En conséquence, nous adopterons le modèle ci-après : il y a une probabilité A que la trajectoire soit une droite pendant l'intervalle de temps T_n et une proba-

bilité $1 - A$ qu'elle soit un tronçon de droite suivi d'un arc de cercle; dans ce second cas, tous les instants de l'intervalle T_n correspondent à une équiprobabilité pour le début de l'arc de cercle; γ peut varier de $-\Gamma$ à $+\Gamma$, toutes les valeurs comprises entre ces limites étant équiprobables.

2. Aire d'évolution et aire de bruit. — En absence de bruit, on peut, en fonction de ce modèle, définir autour de la position prédite, une zone dans laquelle la position réelle doit nécessairement se trouver. Elle sera limitée par deux courbes : celle correspondant à l'accélération maximale $\pm\Gamma$ pendant des durées variant de 0 à T_n de la fin de l'intervalle; celle correspondant à une γ constante pendant tout l'intervalle avec des valeurs comprises entre $-\Gamma$ et $+\Gamma$.

Par suite du bruit sur la position estimée à l'instant de la mesure, du bruit sur la mesure elle-même, il faut, autour de chaque point de l'aire ainsi définie, tracer un rectangle correspondant à 4 e. m. q. [4] suivant des axes rectangulaires le long desquels les bruits sont décorrélés. Nous obtiendrons ainsi la zone dans laquelle se trouvera nécessairement la mesure suivante.

Dans l'application pratique qui nous intéresse, les côtés du rectangle de bruit ont une dimension qui peut varier de 1/3 à 20 fois la plus grande dimension de l'aire d'évolution; les hypothèses faites sur les possibilités d'évolution sont donc légitimes, les déformations de la zone d'évolution sont toujours négligeables vis-à-vis de la zone de bruit. Dans cette zone future le point le plus probable sera toujours celui correspondant à la prédiction en ligne droite.

Remarque. — Ces considérations sur l'aire d'évolution montrent que les calculs n'auront pas besoin d'une précision excessive.

3. Principe de la détection des bifurcations. — A chaque mesure effectuée X_n, Y_n, nous pourrions, en toute rigueur, calculer la probabilité des diverses valeurs de γ susceptibles d'avoir donné cette mesure et du temps pendant lequel cette valeur a été réellement maintenue. Nous préférons faire un calcul approché en ne considérant l'écart que suivant un axe. Nous pouvons choisir des axes rectangulaires fixes ou des coordonnées polaires mais, dans certains cas, l'écart dû à l'évolution suivant l'axe choisi pourra être faible et, si l'axe est parallèle à la vitesse nous ne pourrons avoir de renseignement sur le signe de γ. Nous choisirons donc l'écart suivant la direction Z normale à la vitesse, à l'instant t_{n-1} : c'est suivant cet axe que le rapport de l'écart dû à l'évolution et de l'écart dû au bruit est le plus favorable. La projection de γ suivant Z sera $\gamma_z = \gamma \cos\gamma t/V$; dans notre cas, la valeur maximale de $\gamma t/V$ est $\Gamma T_n/V = 4/3 = 76^o$; pendant la plus grande partie de la trajectoire et pour les valeurs non extrêmes de γ, $\gamma t/V$ sera donc faible et l'on pourra prendre $\cos\gamma t/V = 1$ (ce qui revient à majorer l'aire d'évolution de 10 % suivant Z). Nous cherchons la probabilité de chaque valeur de γ, l'écart Z_n étant mesuré soit $p(\gamma \mid Z_n)$ et en particulier nous voulons $p(\gamma = 0 \mid Z_n)$,

c'est-à-dire la probabilité d'avoir eu une trajectoire rectiligne. Suivant l'axe Z considéré, la position estimée $Z_{c,n-1}$, la vitesse estimée $Z'_{c,n-1}$ et la position prédite $Z_{p,n-1}$ à l'instant t_{n-1} sont nulles; la mesure effectuée à l'instant t_n est Z_n. Le passage de $Z_{c,n-1}$ à Z_n peut se décomposer en plusieurs étapes : Imprécision sur la connaissance de $Z_{c,n-1}$ soit e. m. q. $= \sigma_{n-1}(R_{n-1})^{1/2}$; sur celle de $Z'_{c,n-1}$, soit e. m. q. $= \sigma_{n-1}(G_{n-1})^{1/2}$; sur celle de Z_n, soit e. m. q. $= \sigma_n$; influence de γ pendant le temps t. Les trois premières étapes peuvent se résumer en une seule qu'on reporte après la quatrième et correspondant à un e. m. q. $= \sigma_n(1 + F_n)^{1/2} = s_n$.

4. CALCUL DE $p(\gamma = 0 \mid Z_n)$. — On peut écrire $p(\gamma \mid Z_n) = p(Z_n \mid \gamma)\, p(\gamma)/p(Z_n)$.

1° *Calcul de* $p(\gamma)$. — D'après notre modèle, $p(\gamma = 0) = A$ et $p(\gamma) = (1 - A)/2\Gamma$.

2° *Calcul de* $p(Z_n \mid \gamma)$. — C'est la probabilité d'obtenir la mesure Z_n si l'accélération prise à un instant quelconque de l'intervalle a été γ. Considérons d'abord la quatrième étape due à γ. La probabilité d'obtenir une mesure comprise entre Z_1 et $Z_1 + dZ_1$ est égale à celle d'avoir eu l'évolution entre les instants t et $t + dt$, soit dt/T_n.

La valeur correspondante de Z_1 est $\gamma t^2/2$, t désignant le temps durant lequel γ a agi. La probabilité d'obtenir Z_n à partir de Z_1 correspond à une loi de Gauss et donc :

$$p(Z_n, t \mid \gamma) = \frac{1}{T_n s_n \sqrt{2\pi}} \exp - \frac{(Z_n - Z_1)^2}{2 s_n^2},$$

$$p(Z_n \mid \gamma) = \frac{1}{T_n s_n \sqrt{2\pi}} \int_0^{T_n} \exp - \frac{\left(Z_n - \frac{\gamma t^2}{2}\right)^2}{2 s_n^2}\, dt.$$

Pour $\gamma = 0$, $p(Z_n \mid \gamma = 0) = (1/s_n\sqrt{2\pi}) \exp - Z_n^2/2s_n^2$ est indépendante des approximations faites sur la forme de la trajectoire.

3° *Calcul de* $p(Z_n)$. — C'est la loi de probabilité de l'écart qu'on observera par rapport à la position prédite. C'est la somme de deux termes : celui en absence de bifurcation dû uniquement au bruit ($\gamma = 0$), soit $(A/s_n\sqrt{2\pi}) \exp - Z_n^2/2s_n^2$; celui correspondant à une bifurcation qui contiendra le facteur $(1 - A)$.

La probabilité de l'instant de bifurcation est dt/T_n. Pour cet instant, la probabilité d'obtenir une valeur comprise entre Z_1 et $Z_1 + dZ_1$ est celle d'avoir γ compris entre γ et $\gamma + d\gamma$, soit $d\gamma/2\Gamma$ avec $Z_1 = \gamma t^2/2$ et $dZ_1 = t^2\, d\gamma/2$. Donc

$$p(Z_1 \text{ et } t)\, dt\, dZ_1 = p(Z_1 \mid t)\, p(t)\, dt\, dZ_1 = \frac{dt\, d\gamma}{2\Gamma T_n} = \frac{dt\, dZ_1}{\Gamma T_n t^2}.$$

Seules les valeurs de t comprises entre $t_1 = (|2 Z_1/\Gamma|)^{1/2}$ et T_n permettent d'obtenir Z_1; donc

$$p(Z_1)\, dZ_1 = \frac{dZ_1}{\Gamma T_n} \int_{t_1}^{T_n} \frac{dt}{t^2} = \frac{1}{\Gamma T_n}\left[\frac{1}{t_1} - \frac{1}{T_n}\right].$$

Les valeurs possibles de Z_1 sont comprises entre $-\Gamma T_n^2/2$ et $+\Gamma T_n^2/2$; en ajoutant l'étape bruit :

$$p(Z_n) = \frac{1}{\Gamma T_n s_n \sqrt{2\pi}} \int_{-\frac{\Gamma T_n^2}{2}}^{+\frac{\Gamma T_n^2}{2}} \left[\left(\left| \frac{\Gamma}{2 Z_1} \right| \right)^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{T_n} \right] \exp - \frac{(Z_n - Z_1)^2}{2 s_n^2} dZ_1$$

qu'on peut écrire $J/s_n\sqrt{2\pi}$.

Nous avons commencé la tabulation de J.

$\frac{\Gamma T_n^2}{2 s_n}$.	b.	d.
0	1	1
1	0,905	0,46
2	0,762	0,37
8	0,17	0,052

Nous pouvons la mettre sous la forme $(b/s_n\sqrt{2\pi}) \exp - dZ_n^2/s_n^2$, dans laquelle b et d sont fonction du paramètre $\Gamma T_n^2/2 s_n$. Ceci correspond approximativement à une courbe de Gauss avec un e. m. q. de $s_n/\sqrt{2d}$.

En définitive,

$$p(Z_n) = \frac{1}{s_n\sqrt{2\pi}} \left[A \exp - \frac{Z_n^2}{2 s_n^2} + (1 - A) J \right].$$

4° *Report dans la formule globale* :

$$P(\gamma \mid Z_n) = \frac{(1 - A) \displaystyle\int_0^{T_n} \exp - \frac{\left(Z_n^2 - \gamma \frac{t^2}{2} \right)^2}{2 s_n^2} dt}{2 \Gamma T_n \left[A \exp - \frac{Z_n^2}{2 s_n^2} + (1 - A) J \right]}$$

et

$$P(\gamma = 0 \mid Z_n) = \frac{1}{1 + \left((1 - A) \frac{b}{A} \right) \exp - (d - 1) \frac{Z_n^2}{2 s_n^2}}.$$

(*) Séance du 1er février 1965.

(1) N. WIENER, *The extrapolation, interpolation and smoothing of stationary time series*, John Wiley and Sons, New-York, 1950.

(2) P.-L. THELLIER, *Optimisation et autooptimisation des systèmes de commande à données échantillonnées en présence de saturation* (*Thèse de Doctorat d'État*, Grenoble, 1962).

(3) N. LEVINE, *A new technique for increasing the flexibility of recursive least squares data smoothing* (*The Bell System Technical Journal*, May 1961).

(4) Nous utilisons l'abréviation e. m. q. pour désigner l'écart moyen quadratique.

(*Institut Supérieur d'Électronique du Nord*,
3, *rue François Baës, Lille*.)

RÉSISTANCE DES MATÉRIAUX. — *Stabilité au flambage des structures tridimensionnelles.* Note (*) de M. **Elie Absi**, présentée par M. Albert Caquot.

Soit une structure tridimensionnelle constituée d'éléments droits et soumise à ses nœuds à des sollicitations extérieures (forces et couples). L'équilibre des nœuds s'écrit sous forme matricielle :

$$S = KD, \tag{1}$$

S et D sont des matrices colonnes représentant respectivement les sollicitations extérieures s_i et les déformations d_i des nœuds. La matrice de rigidité $K[k_{ij}]$ de la structure est une matrice carrée symétrique.

Si les sollicitations sont faibles, la matrice K est pratiquement indépendante de celles-ci. Vu sa symétrie, les valeurs propres de K sont toutes réelles. Démontrons aussi qu'elles sont toutes positives :

Ajoutons à la structure des liaisons supplémentaires qui annulent les déformations d_g $(g < i)$. La matrice de rigidité K_i de cette structure auxiliaire est une sous-matrice de K et s'écrit :

$$K_i = \begin{bmatrix} k_{ii} & \dots & k_{in} \\ \vdots & \dots & \vdots \\ k_{ni} & \dots & k_{nn} \end{bmatrix}. \tag{2}$$

Appliquons une sollicitation s_i à celle-ci. La déformation d_i qui en résulte est donnée par :

$$d_i = \frac{\begin{bmatrix} 1 & \dots & k_{in} \\ \vdots & & \vdots \\ 0 & \dots & \dots \\ \vdots & & \vdots \\ 0 & \dots & k_{nn} \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} k_{ii} & \dots & k_{in} \\ \vdots & \dots & \vdots \\ k_{ni} & \dots & k_{nn} \end{bmatrix}} = s_i \frac{|K_{i+1}|}{|K_i|} \tag{3}$$

s_i et d_i devant être de même signe, si l'on suppose que $|K_{i+1}|$ est positif, le déterminant $|K_i|$ doit l'être aussi.

Pour $g = n - 1$, la matrice K_i se réduit au terme k_{nn} qui ne peut être donc que positif. Par récurrence, on démontre ainsi que tous les déterminants $|K_i|$ sont positifs. Il en résulte que toutes les valeurs propres λ_i de K sont réelles et positives.

Augmentons progressivement les sollicitations d'une façon proportionnelle à un coefficient ρ. Certains termes k_{ij} (¹) varient en fonction de ρ. Cette variation est faible pour les petites valeurs de ρ. Vu la symétrie de K, les variations de λ_i sont continues. Le flambage est atteint quand

le déterminant $|K|$ tend vers zéro :

$$|K| = \eta_i \lambda_i \to 0. \tag{4}$$

Le problème revient donc à rechercher la valeur critique ρ_c pour laquelle la plus petite valeur propre λ_1 tend vers zéro. Des méthodes bien connues en calcul matriciel permettent de déterminer λ_1 directement.

Pour les structures de grande taille, la détermination de λ_1 n'est pas toujours aisée. Le critère suivant pourrait être utile.

Ajoutons à la structure des liaisons supplémentaires de façon que la matrice de rigidité K′ de la structure auxiliaire obtenue soit une sous-matrice prise sur la diagonale de K.

$$\begin{bmatrix} k_{ii} & & \\ & \ddots & \\ & & k_{11} \end{bmatrix}. \tag{5}$$

D'après le théorème de réciprocité de Maxwell, celle-ci est moins déformable que la structure réelle. Elle a donc une plus grande charge critique de flambage. Il en résulte que si la plus petite valeur propre λ'_1 de K′ est nulle ou négative, il en sera de même de λ_1 et le flambage est déjà atteint. Il est bien évident que K′ peut se réduire à un des termes diagonaux k_{ii} qui doivent être tous positifs. Une autre conséquence, l'examen des valeurs propres des différentes sous-matrices K′ possédant des termes en nombre limité, permet de localiser la partie de la structure la plus sollicitée.

(*) Séance du 15 février 1965.

(1) *Voir* (2) et (3) pour l'étude des variations de k_{ii} en fonction de ρ ou plus précisément en fonction de l'effort normal dans l'élément correspondant.

(2) ABSI, *Contribution à l'étude des systèmes hyperstatiques de haut degré*, Cahiers de la Recherche, n° 15.

(3) ABSI, *Effets des efforts tranchants et normaux. Stabilité au flambage* (*Ann. I.T.B.T.P.*, n° mai 1964).

(4) BLEICH, *Buckling Strength of metal structure*, Mc Graw-Hill Book Company.

(5) L'HERMITE, *Résistance des matériaux*, Dunod, Paris.

(*Centre Expérimental du Bâtiment et des Travaux Publics,*
12, *rue Brancion, Paris.*)

HYDRAULIQUE. — *Étude des courbes caractéristiques des mouvements transitoires dans un réseau à deux réservoirs.* Note (*) de MM. **Jean Nougaro** et **Yves Labye**, transmise par M. Léopold Escande.

1. Généralités. — Nous avons montré dans une Note précédente que le cas le plus général se ramenait à celui d'une pompe unique, puisant dans une bâche à niveau constant, la conduite de refoulement ne débitant pas sur le réseau.

L'évolution est déterminée par le système

$$Z_A = Z_A(Q^*); \qquad Z_B = Z_B(q, Q^*) = Z_A(Q^*) - \sum_i J_i(q - Q_i);$$

$$S_A = S_A(Z_A) = S_A(Q^*); \qquad S_B = S_B(Z_B) = S_B(q, Q^*);$$

$$(1) \qquad \frac{dq}{dt} = \frac{S_B Q^* - (S_A + S_B)\,q + S_A Q_n}{S_A S_B \left[\sum_i J_i(q - Q_i)\right]};$$

$$(2) \qquad \frac{dQ^*}{dt} = \frac{Q^* - q}{S_A Z'_A(Q^*)};$$

$$(3) \qquad \frac{dQ^*}{dq} = \frac{S_B(Q^* - q)\left[\sum_i J_i(q - Q_i)\right]}{[S_B Q^* - (S_A + S_B)\,q + S_A Q_n]\,Z'_A(Q^*)}.$$

Q^*_m étant la racine de $Z'_A(Q^*) = 0$, les droites Δ_2 : $Q^* - q = 0$, Δ_3 : $Q - Q^*_m = 0$ et la courbe C_1 : $S_B Q^* - (S_A + S_B)\,q + S_A Q_n = 0$ partagent le plan en régions où les signes de dq/dt, dQ^*/dt, dQ^*/dq sont parfaitement déterminées. Il n'y a à distance finie que deux points singuliers : $\alpha(q = Q^* = Q^*_m)$ et $\gamma(q = Q^* = Q^*_m)$, γ étant le seul point à distance finie atteint pour $t = +\infty$, C_1 dont la tangente à γ a pour coefficient angulaire $(S_A + S_B/S_B)_{(\gamma)}$ est toujours comprise dans l'angle formé par Δ_2 et Δ_4 : $(q - Q_n = 0)$.

Il y a six mouvements type :

1° $Z''_A(Q^*_m) < 0$:

$$II_{A_1} \text{ si } Q^*_m < Q_n, \quad II_{A_2} \text{ si } Q^*_m > Q_n, \quad II_{A_3} \text{ si } Q^*_m = Q_n;$$

2° $Z''_A(Q^*_m) > 0$:

$$II'_{A_1} \text{ si } Q^*_m < Q_n, \quad II'_{A_2} \text{ si } Q^*_m > Q_n, \quad II'_{A_3} \text{ si } Q^*_m = Q_n.$$

2. Étude des singularités. — A. $Q^*_m \neq Q_n$ (mouvements II et II′, sauf II_{A_3} et II'_{A_3}).

Point α.

Posons

$$y = Q^* - Q^*_m, \quad x = q - Q^*_m.$$

On est ramené à l'étude de

$$(4) \qquad \frac{dy}{dx} = m\frac{y-x}{y},$$

où

$$m = \frac{S_B\left[\sum_i J_i(Q^*_m - Q_i)\right]}{S_A(Q_n - Q^*_m)\,Z''_A(Q^*_m)},$$

avec

$$S_A = S_A(Q^*_m); \qquad S_B = S_B(Q^*_m, Q^*_m),$$

d'où

$$Z_A(\alpha) \quad \text{et} \quad Z_B(\alpha).$$

Équation caractéristique :

$$\tau^2 - m\tau + m = 0.$$

Équation donnant les coefficients angulaires (a') des tangentes à l'origine :

$$a^2 - ma - m = 0;$$

$m < 0$: col; $a_2 < 0 < a_1 < 1$;

$0 < m < 4$: foyer;

$m = 4$: nœud; $a_2 = a_1 = 2$;

$m > 4$: nœud; $1 < a_2 < a_1$.

Point γ.

Posons

$$y = Q^* - Q_n, \quad x = q - Q_n.$$

On est ramené à l'étude de

$$(5) \qquad \frac{dy}{dx} = n\frac{x-y}{x-by},$$

où

$$n = \frac{S_B\left[\sum_i J_i(Q_n - Q_i)\right]}{(S_A + S_B)\,Z_a(Q_n)}$$

et

$$b = \frac{S_B}{S_A + S_B},$$

avec

$$S_A = S_A(Q_n); \qquad S_B = S_B(Q_n, Q_n),$$

d'où

$$Z_A(\gamma) \quad \text{et} \quad Z_A(\alpha).$$

Équation caractéristique :

$$\tau^2 + (n-1)\tau - n(1-b) = 0.$$

Équation donnant les coefficients angulaires (a) des tangentes à l'origine :

$$ba'^2 - (n+1)a' + n = 0;$$

$n < 0$ nœud; $a'_2 < 0 < 1 < a'_1 < \frac{1}{b}$;

$n > 0$ col; $0 < a'_2 < 1 < \frac{1}{b} < a'_1$

(m et n ont le même signe).

Il ne passe qu'une intégrale tangente à chacune des tangentes à l'origine dans le cas d'un col, qu'une intégrale tangente à a'_2 si γ est un nœud, qu'une intégrale tangente à a_1 si α est un nœud.

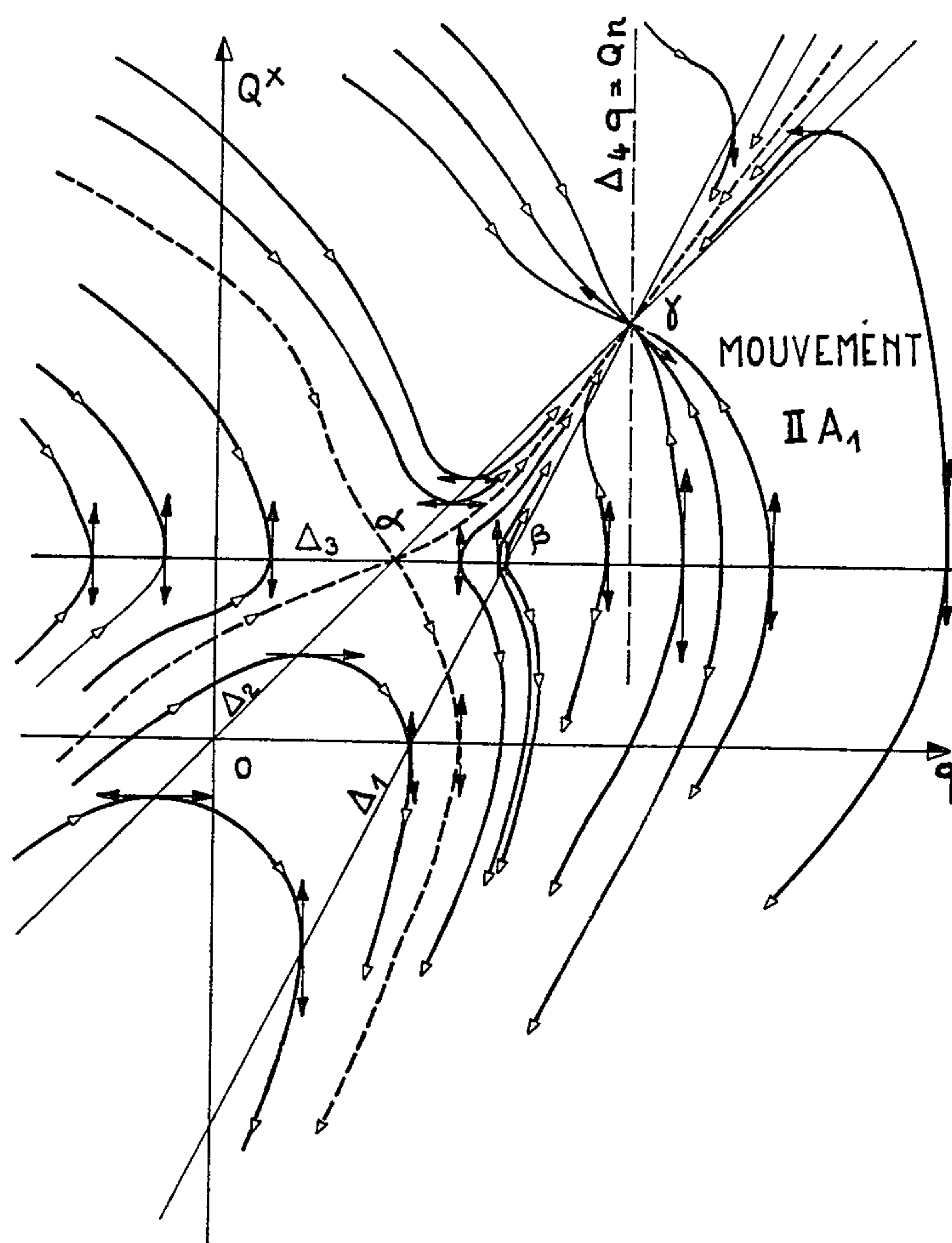
B. $Q^*_m = Q_n$ (mouvement II_{A_3} et II'_{A_3}), α et β sont confondus et l'on est ramené à l'équation

$$(6) \qquad \frac{dy}{dx} = \frac{k(y-x) + g(x, y)}{(x-by)\,y},$$

où $g = (|x| + |y|) = 0$ vérifie les conditions de Lipschitz et où k a le signe de $+Z''_A(Q^*_m)$.

Les solutions de (6) sont les limites des solutions relatives à II_{A_1} et II_{A_2} lorsque $|Q_n - Q^*_m|$ tend vers zéro. L'origine est un nœud-col. Il y a une intégrale tangente en O à Oy, une intégrale du demi-plan $y < 0$

tangente à Δ_2 dans le cas II_{A_3}, une intégrale du demi-plan $y > 0$ tangente à Δ_2 dans le cas II'_{A_3} et dans les deux cas une infinité d'intégrales tangentes à Δ_2. Ceci s'établit en considérant les solutions limites de II_{A_1} et II_{A_2} lorsque $|Q_n - Q^*_m|$ tend vers zéro, sauf l'unité de la tangente en O à Oy qui ne peut s'établir que par considération de l'équation de Briot et Bouquet



associée à (6). Il en résulte qu'à l'unité près, on obtient un diagramme identique lorsqu'on traite l'équation :

$$\frac{dy}{dx} = \frac{k(y-x) + g(x, y)}{(x - by)\,ym}, \qquad \text{où} \quad 0 < m \leqq 1. \tag{7}$$

3. Points a l'infini. — Lorsque $S_A(\infty)/S_B(\infty, \infty)$ tend vers une limite finie et que pour $|Q^*|$ assez grand, $H(Q^*)$ peut être assimilé à un polynome du second degré à coefficient constant, on voit que dans le cas II_A il y a trois asymptotes $Q^* = \eta_{0i}\,q$ dans le demi-plan $q < 0$ $(i = 1, 2, 3)$, les points à l'infini correspondants étant des nœuds, et une asymptote $Q^* = \eta_{04}\,q$ dans le demi-plan $q > 0$, le point à l'infini correspondant étant un col. Ces quatre η_0 vérifient l'équation

$$b.Z''_A(Q^*_\infty).n_0^3 - Z''_A(Q^*_\infty)\,n_0^2 - 2A_1 b\,\eta_0 + 2A_1 b = 0, \tag{8}$$

où

$$b = \frac{S_B(\infty, \infty)}{S_A(\infty) + S_B(\infty, \infty)} \qquad \text{et} \qquad A_1 = \sum_i J^{\star}_{i+} > 0$$

dans le demi-plan $q > 0$ et $A_1 = \sum_i J^{\star}_{i-} < 0$ dans le demi-plan $q < 0$,

$$\eta_{01} < 0; \qquad 0 < \eta_{02} < 1; \qquad \eta_{03} > \frac{1}{b}; \qquad 1 < \eta_{04} < \frac{1}{b}.$$

L'intégrale aboutissant au col sert de ligne de partage des intégrales coupant C_1 et des intégrales coupant Δ_2. Le cas II'_{A_3} s'en déduit immédiatement, car changer $Z''_A(Q^{\star}_{\infty})$ en $-Z''_A(Q^{\star}_{\infty})$ et A_1 en $-A_1$ redonne l'équation (8).

4. Cas particulier où tous les q_i sont nuls. — Avec les lois $J(Q) = J \times Q_m$, $1 < m \leqq 2$, l'équation (3) devient

$$\frac{dQ^{\star}}{dq} = \frac{m J S_B (Q^{\star} - q).q^{m-1}}{[S_B Q^{\star} - (S_A + S_B)\, q]\, Z'_A(Q^{\star})}. \tag{9}$$

Selon le cas, les changements de variables $x = \varepsilon b(0, 0) Q^{\star}$, $y = \varepsilon q$ ($\varepsilon = \pm 1$) nous ramènent à l'équation (7). Les intégrales sont à l'origine tangentes à Oq ou à la courbe C_1 dont la tangente a pour coefficient angulaire $1/b(0, 0)$. L'équation (9) n'est pas valable en toute rigueur au voisinage de l'origine où le mouvement étant laminaire $m = 1$. Le traitement direct de ce cas montre que les tangentes à l'origine sont en réalité très peu différentes de celles fournies par (9). Ceci montre qu'on peut éviter de changer de loi de perte de charge en conservant une excellente approximation sur l'explicitation de q, $Q^{\star}$ et t. Très près de l'origine l'explicitation de t n'a pas de sens, la moindre fluctuation aléatoire pouvant déplacer le point sur une autre courbe intégrale.

5. Diagramme des mouvements. — La connaissance des points singuliers et des variables qui tendent vers l'infini au voisinage de ces points permet de guider un calcul analogique. On utilise le système (2)-(3) qui permet de tracer des courbes $t = \text{Cte}$ sur le diagramme de l'espace $q(Q^{\star})$. On construit sans difficulté les droites $Z_A = \text{Cte}$ et les courbes $Z_B = \text{Cte}$ à l'aide des relations

$$Z_A = Z_A(Q^{\star}), \qquad Z_B = Z_A(Q^{\star}) - \sum_i J_i (q - Q_i).$$

Un exemple de diagramme relatif au mouvement II_{A_1}, où S_A et S_B sont constants est donné à la figure.

Remarquons que les équations (1), (2), (3) ne sont pas valables au voisinage de $q = Q^{\star}_m$ car, physiquement, à ce moment-là, des tourbillons apparaissent dans le réservoir.

(*) Séance du 8 février 1965.

(*Laboratoire d'hydraulique de l'université, 2, rue Camichel, Toulouse, Haute-Garonne.*)

MÉCANIQUE CÉLESTE. — *Le problème de l'inclinaison critique de l'orbite d'un satellite artificiel avec introduction d'harmoniques d'ordre supérieur.* Note (*) de M. **Jean Chapront**, présentée par M. Pierre Tardi.

Jusqu'à présent, on a toujours considéré que le mouvement de libration qui apparaît au voisinage de l'inclinaison critique d'une orbite de satellite artificiel se produit autour de valeurs de l'argument de la latitude du périgée égales à $\pm 90°$. On établit que, en fait, pour les valeurs réelles des harmoniques zonales, ces librations se produisent autour de points différents. L'harmonique J_6 joue un rôle fondamental.

Généralement, dans les développements analytiques de la solution du problème de l'inclinaison critique de l'orbite d'un satellite artificiel, les auteurs se sont limités à un nombre réduit d'harmoniques zonales dans le calcul du hamiltonien, et ce, assez arbitrairement, puisqu'à partir de $n = 3$ les harmoniques J_n sont toutes du même ordre de grandeur que J_2^2. Il est nécessaire de discuter la valeur des résultats annoncés : quels changements va subir le problème avec l'introduction d'un nombre grandissant d'harmoniques? Aoki [1] a montré l'influence des harmoniques impaires. Ici, nous allons discuter l'importance de l'harmonique J_6, en nous limitant tout d'abord au cas d'un hamiltonien ne contenant que des harmoniques paires. Exprimé en variables de Delaunay, celui-ci est de la forme

$$F = A_1\left(\frac{H}{G}\right) + A_2\left(\frac{H}{G}\right) + C_2\left(\frac{H}{G}\right)\cos 2g, \tag{1}$$

où $H/G = \cos i$ est le cosinus de l'inclinaison, g est l'argument de la latitude du périgée. A_1 est de l'ordre de J_2, A_2 et C_2 sont de l'ordre de J_2^2.

Le signe de la quantité C_2 est essentiel pour la détermination des centres de libration (positions d'équilibre stable) qui sont donnés par

$$\frac{\partial F}{\partial g} = -2C_2 \sin 2g = 0,$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial g^2} = -4C_2 \cos 2g > 0.$$

Si $C_2 > 0$, la libration est centrée en $g = \pm \pi/2 + k\pi$;

Si $C_2 < 0$, la libration est centrée en $g = 0 + k\pi$.

En nous bornant à l'harmonique J_4, C_2 est positif [Hori [2] et Izsak [3]].

Dans le calcul de C_2 au-delà de J_4, nous suivons la méthode indiquée par Izsak [4] qui fait apparaître les quantités $D_{2i} = J_2^i + J_{2i}$. Puisque nous négligeons la puissance 4e de l'excentricité, il est inutile d'inclure l'argument $4g$ (théorème de d'Alembert) et nous trouvons

$$C_2 = \frac{-e^2 \sin^2 i}{32a^5(1-e^2)^{\frac{7}{2}}}\left[3D_4\left(15 - \frac{35}{2}\sin^2 i\right) + \frac{5D_6}{2a^2(1-e^2)^2}\left(-105 + 315\sin^2 i - \frac{3465}{16}\sin^4 i\right)\right].$$

Le signe de C_2 est obtenu en faisant dans cette expression $\sin^2 i = 4/5$, valeur critique de l'inclinaison.

(On néglige ainsi, par rapport à une valeur voisine de l'inclinaison, une quantité de l'ordre de $\sqrt{J_2}$.) C_2 est alors du signe de

$$Q = 3 D_4 + 21 \frac{D_6}{a^2 (1 - e^2)^2}.$$

Avec $D_4 = -0{,}67$ et $D_6 = J_6 = 0{,}39$ [Kozai ([5])], C_2 est négatif pour des demi-grands axes inférieurs à 2. Signalons, sans reproduire le calcul, que l'harmonique suivante J_8 ne va pas changer ce résultat de façon signi-

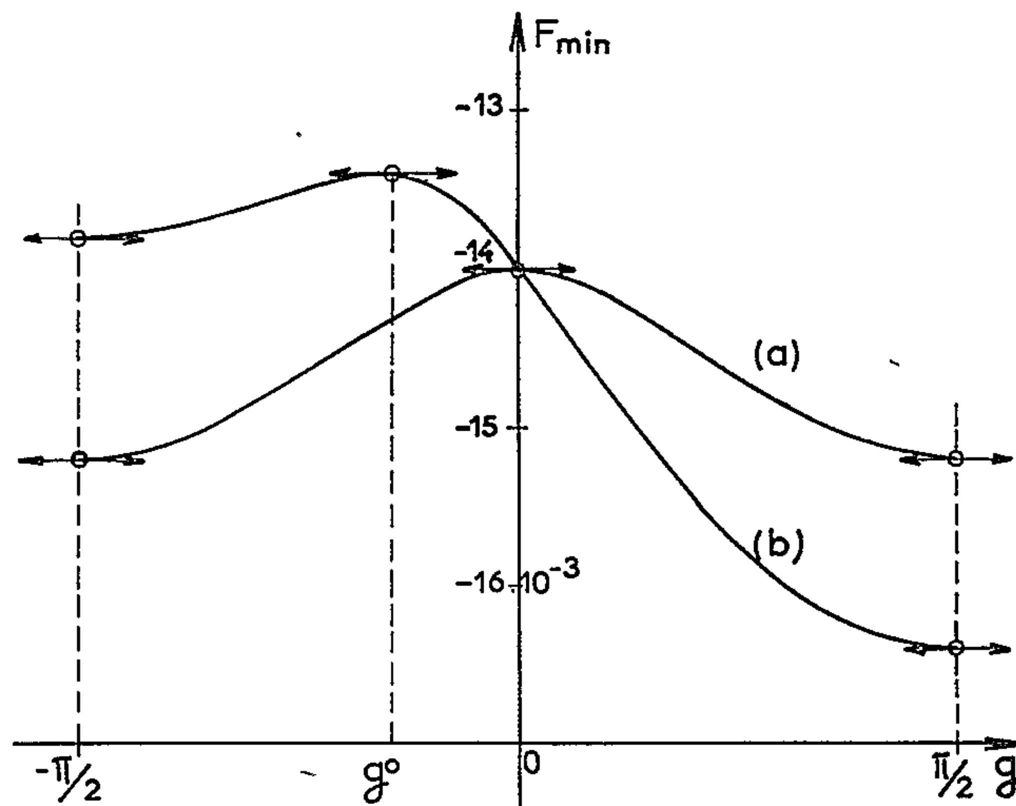


Fig. 1. — Minimum du hamiltonien F en fonction de g : L = 1,18; L/H = 2,3.
a. D_4 seul; *b*. avec J_3 et J_5.

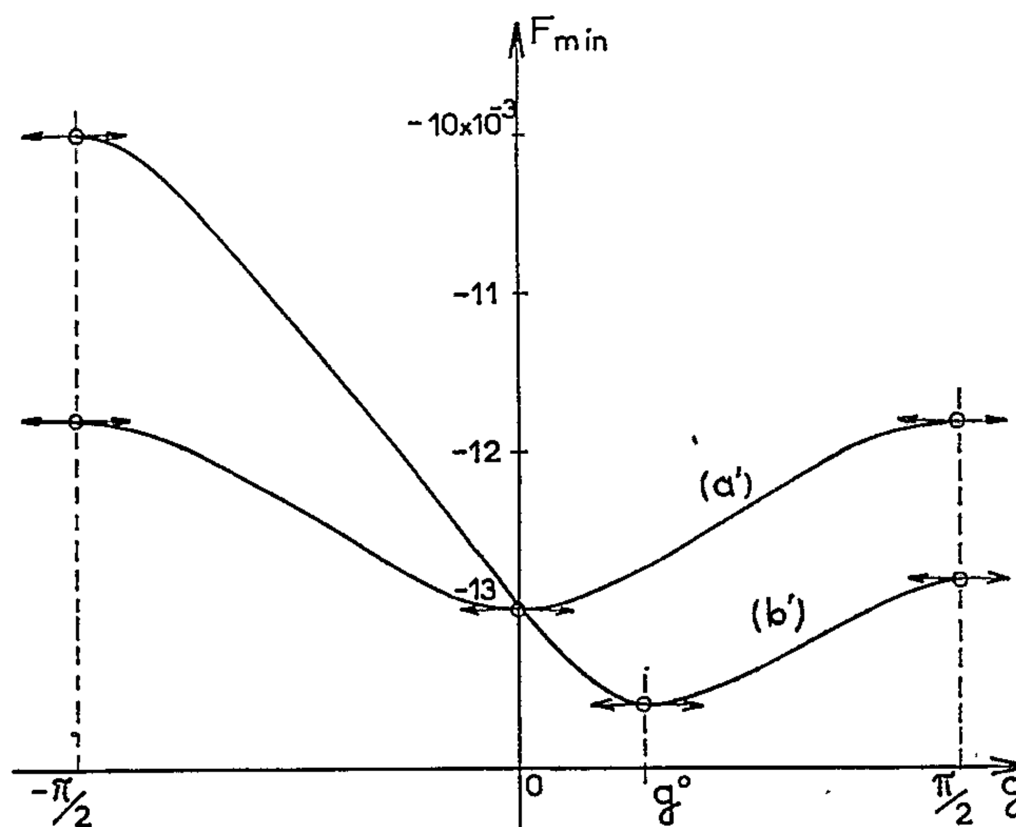


Fig. 2. — Transformation des courbes de la figure 1 lorsqu'on tient compte de D_6.

ficative. Dans le cas réel, avec les valeurs usuelles des harmoniques paires, il est clair qu'on ne peut pas se limiter à J_4, même pour une description qualitative du problème, puisque les centres des librations changent,

suivant qu'on inclut ou non J_6 dans le hamiltonien. Ce résultat est semblable au cas où l'on fait varier D_4 autour de zéro ($D_6 = 0$) et qui fournit une libration autour de $\pm \pi/2$ lorsque D_4 est négatif (cas réel), et autour de zéro lorsque D_4 est positif.

Si maintenant, nous introduisons les harmoniques impaires J_3 et J_5, le hamiltonien limité à l'argument $3g$, c'est-à-dire au cube de l'excentricité, prend la forme

$$F = A_1 + A_2 + C_2 \cos 2g + S_1 \sin g + S_3 \sin 3g, \tag{2}$$

avec $J_3 = -2{,}56$; $J_5 = -0{,}06$ [Kozai ([5])].

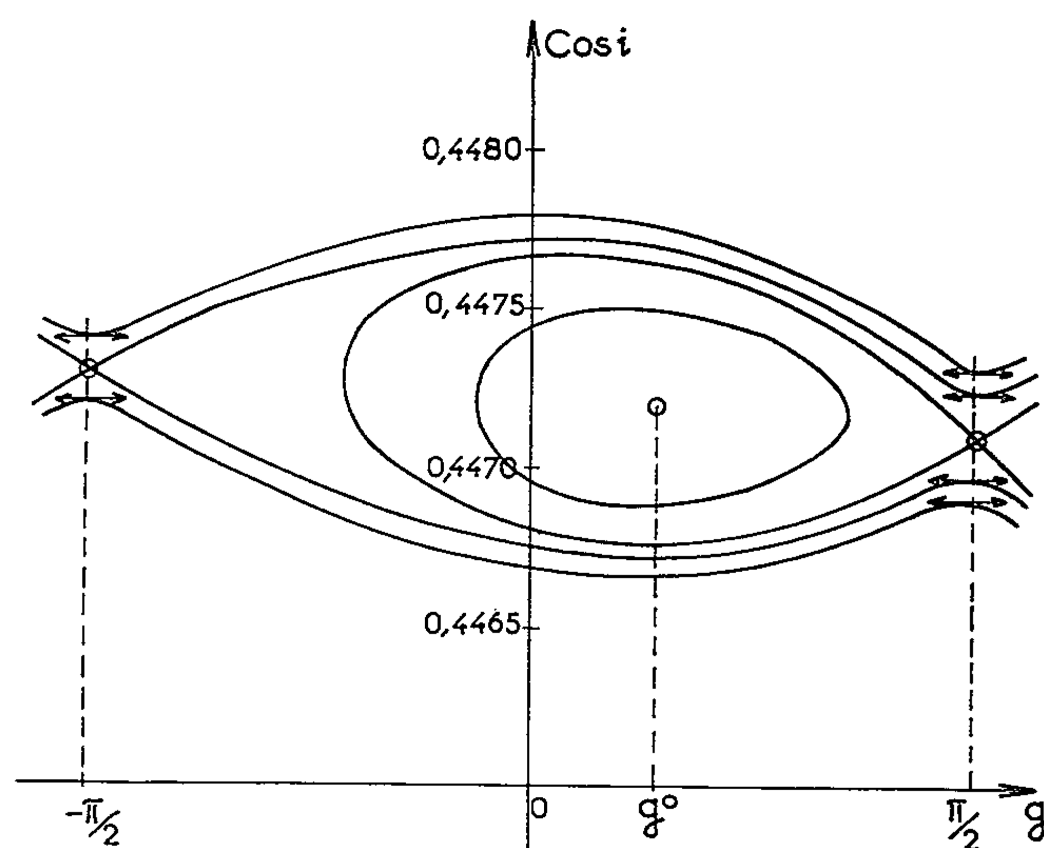


Fig. 3. — Cos *i* en fonction de *g* pour le hamiltonien le plus général.

S_1 contient J_3 et J_5. Comme il n'y a pas de termes en $3g$ provenant de l'harmonique J_3 et que, d'autre part, $J_5 \simeq (1/5)\, J_6$, S_3, qui contient e^3 en facteur, peut être négligé. Pour discuter l'influence des harmoniques impaires nous avons fait une étude numérique. Il est commode de discuter les résultats trouvés en considérant la figure 1. On a reporté sur celle-ci la valeur du minimum du hamiltonien pour chaque g. Cette courbe limite les différents intervalles de libration. La courbe *a* correspond à un hamiltonien ne contenant que D_4 et la courbe *b* lorsqu'on y ajoute J_3 et J_5, pour les mêmes valeurs que dans *a* des paramètres L/H et L. Les harmoniques impaires ont pour effet de détruire la symétrie autour de $g = 0$, en rendant plus importantes les librations autour de $+\pi/2$. Des courbes telles que *b* ont été étudiées pour différentes valeurs de L/H et L, et il est important de noter qu'elles ont toujours l'aspect très simple figuré en *b*. Lorsque L/H décroît, ce qui correspond à une décroissance de l'excentricité moyenne, le maximum pour $g = g^0$ de *b* se déplace vers $-\pi/2$, et la libration autour de cette position d'équilibre s'efface rapidement. Les extremums de F sont

donnés par

$$(3)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial F}{\partial g} = 0 = \cos g (S_1 - 4 C_2 \sin g); \\ \dfrac{\partial F}{\partial (\cos I)} = 0. \end{cases}$$

Soit

$$g = \pm \frac{\pi}{2} \qquad \text{et} \qquad \sin g^0 = \frac{S_1}{4 C_2}.$$

Pour $g = g^0$, il s'agit d'un maximum puisque

$$(4)\quad \left(\frac{\partial^2 F}{\partial g^2}\right)_{g=g^0} = -4 C_2 \cos^2 g^0 < 0 \qquad (C_2 \text{ ne contient que } D_4).$$

Revenons maintenant au cas où nous introduisons dans C_2 l'harmonique J_6, et reprenons la discussion antérieure. Pour un hamiltonien de la forme (1), il correspond sur la figure 2 la courbe a' et pour celui de la forme (2), la courbe b', sans préjuger ici de la grandeur des extremums. Lorsque $g = g^0$ satisfait (3), la formule (4) nous indique qu'il s'agit alors d'un minimum. En se servant des résultats précédents (où $D_6 = 0$), qui nous a fait apparaître de telles solutions $g = g^0$, on peut justifier par de simples approximations que, dans le cas où D_6 est introduit, il existe en général aussi un g^0 satisfaisant (3) (S_1 est modifié d'une quantité de l'ordre de $\sqrt{J_2}$, et C_2 augmente en valeur absolue).

Les courbes qui représentent $\cos i$ en fonction de g ont alors l'aspect de la figure 3 et l'on voit apparaître des librations autour de valeurs de g maintenant différentes de $\pm \pi/2$.

En conclusion, l'introduction d'un nombre grandissant d'harmoniques modifie essentiellement la nature des librations, et il convient d'aller au moins jusqu'à J_6 dans le calcul du hamiltonien, pour connaître l'allure du mouvement (amplitude et centre de libration).

(*) Séance du 15 février 1965.

(1) Aoki, *Astron. J.*, 68, n° 6, août 1963.
(2) Hori, *Astron. J.*, 65, n° 5, juin 1960.
(3) Iszak, *Smithsonian Inst.*, Special Report, 90, 1962.
(4) Iszak, *Ibid.*, 52, 1960.
(5) Kozai, *Smithsonian Inst. Astrophys.*, Special Report, 101, 1962.

(*Bureau des Longitudes.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Réponse d'une atmosphère excitée par une source acoustique étendue et stationnaire. Application à l'atmosphère solaire.* Note (*) de M. PIERRE SOUFFRIN, présentée par M. André Lallemand.

Étude des variations en altitude du spectre de puissance des vitesses dans la basse chromosphère, dans le cadre d'une théorie de filtrage des fréquences spatiales.

Dans une Note précédente ([1]) on a étudié la réponse acoustique d'un fluide homogène à l'excitation par une source turbulente. On obtenait ainsi les caractéristiques de l'état de mouvement qui ne dépendent que de la structure de la source. On examine ici l'influence de la structure moyenne du fluide excité.

Considérons une atmosphère isotherme dont le temps de relaxation des perturbations de température est nul. Une telle atmosphère n'a pas de fréquence propre d'oscillation, l'énergie potentielle n'est pas modifiée par la permutation des positions de deux masses de gaz. Le seul effet de la gravité est l'existence pour toutes les directions de propagation d'une même fréquence de coupure.

En reprenant les notations de la Note ([1]), la relation de dispersion s'écrit :

$$\varphi^2(k, \omega) = \frac{\omega^2 - \Omega_0^2}{c^2} - k^2, \tag{1}$$

où $\Omega_0 = c/2\mathrm{H}$ est la fréquence de coupure de l'atmosphère.

Dans un diagramme $(k^2 c^2, \omega^2)$ la coupure entre ondes progressives et ondes stationnaires est simplement parallèle à la diagonale $k^2 c^2 = \omega^2 - \Omega_0^2$.

Cette circonstance géométrique simple permet de transposer directement les résultats obtenus pour le cas homogène. A grande distance de la source, le spectre des fréquences *spatiales* de la structure horizontale est enrichi aux petits nombres d'ondes : il y a agrandissement des éléments turbulents. Pour les fréquences temporelles, l'atmosphère va creuser le spectre pour $\omega < \Omega_0$ et le pondérer par un facteur $\omega^2 - \Omega_0^2$ pour $\omega > \Omega_0$, d'où encore apparition d'une pseudo-période.

Avec la source turbulente

$$\mathrm{F}_0(k, \omega) = \exp - \frac{1}{2}(\omega^2 \theta^2 + k^2 \mathrm{L}^2).$$

considérée dans ([1]), on aura, loin de la source, un maximum du spectre de puissance pour

$$\omega_{\mathrm{M}}^2 = \Omega_0^2 + \frac{2c^2}{\mathrm{L}^2}\log_e\left(1 + \frac{\mathrm{L}^2}{c^2\theta^2}\right),$$

donc pour une fréquence supérieure à Ω_0.

Cas de la basse chromosphère solaire. — Considérons en détail le cas de l'atmosphère solaire. Les observations de brillance photosphérique semblent compatibles avec un spectre spatial gaussien, mais la corrélation temporelle décroît seulement comme exp $-t/\theta$ [*cf.* Bahng et Schwarzschild (²)].

Nous supposerons donc

$$\Phi(r, t) \propto \exp-\left(\frac{r^2}{2L^2}+\frac{t}{\theta}\right) \quad \text{en } z=0,$$

soit :

$$F_0(k, \omega)=\frac{\left\{\exp-\frac{k^2L^2}{2}\right\}}{(1+\omega^2\theta^2)} \tag{2}$$

Le spectre de puissance est alors

$$\psi_z(\omega)=N(1+\omega^2\theta^2)^{-1}\int_0^\infty dk\,k\,e^{-\frac{k^2L^2}{2}}|e^{iz\varphi}|^2, \tag{3}$$

où φ est donné par (1).

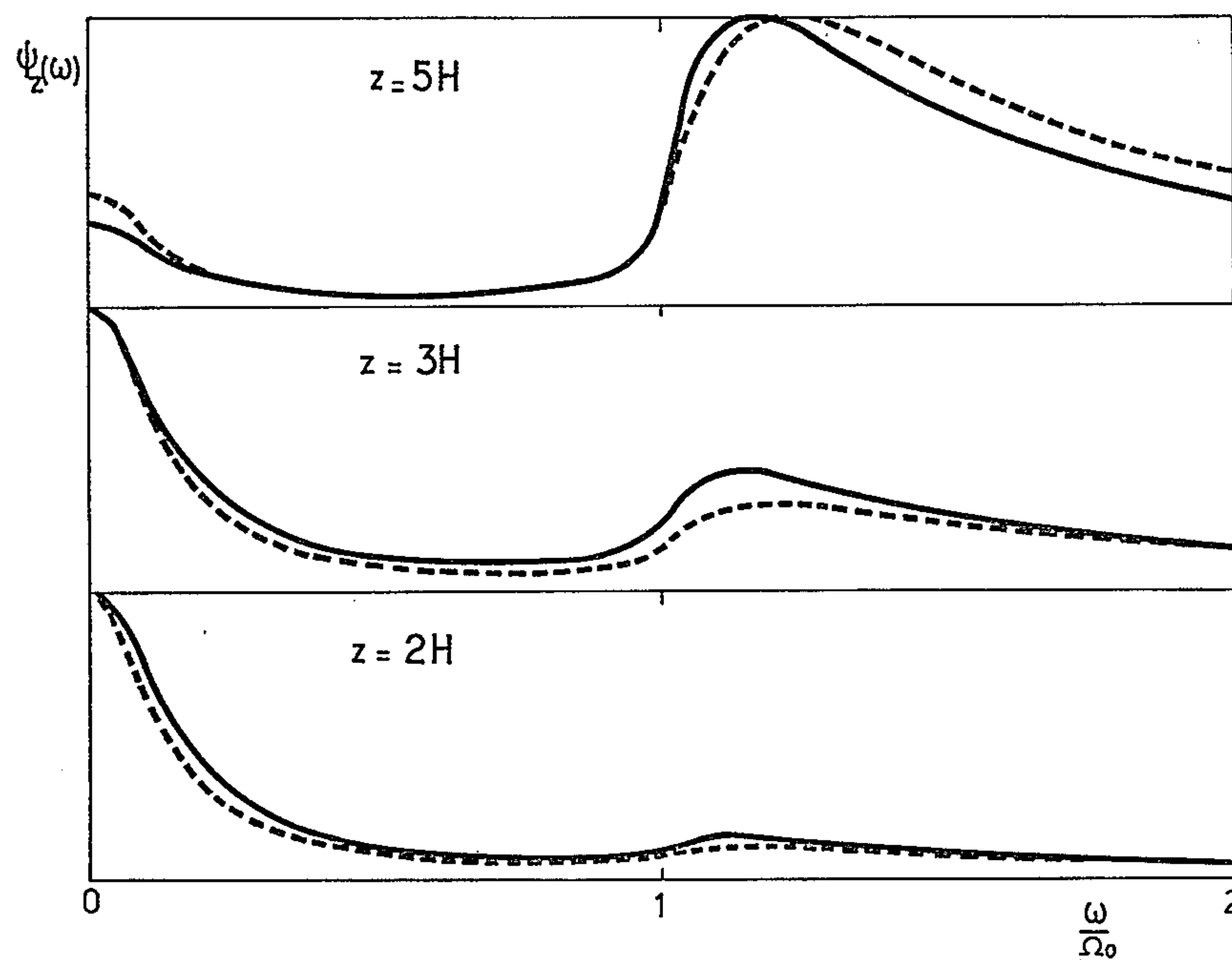


Fig. 1. — Évolution avec l'altitude du spectre de puissance.
En trait plein : $L/H = 0{,}15$ et $(\Omega_0\theta)^2 = 40$.
En tirets : $L/H = 0{,}20$ et $(\Omega_0\theta)^2 = 54$.

Nous avons calculé $\psi_z(\omega)$ en fonction de z pour différents modèles. Les figures 1 et 2 illustrent les résultats. On remarquera :

a. l'affaiblissement rapide, en exp $-z/H$, du spectre aux basses fréquences;

b. la très lente augmentation avec l'altitude de la pseudo-fréquence définie par le deuxième maximum de $\omega_z(\omega)$. La position de cette pseudo-période dépend très peu de θ. Une variation de 30 % sur θ n'affecte ω_M que de 2 %. Par contre, ω_M varie rapidement avec la taille L adoptée pour

la source. Trois propriétés du filtrage peuvent servir de tests pour la théorie :

1° Au voisinage de la source $z \lesssim H$ il n'y a pas de pseudo-période ;

2° La valeur de cette pseudo-période en varie notablement que pour $z \lesssim 6\,H$;

3° Le filtrage ne modifie pas le spectre pour $\omega \gtrsim 1,2\,\omega_M$.

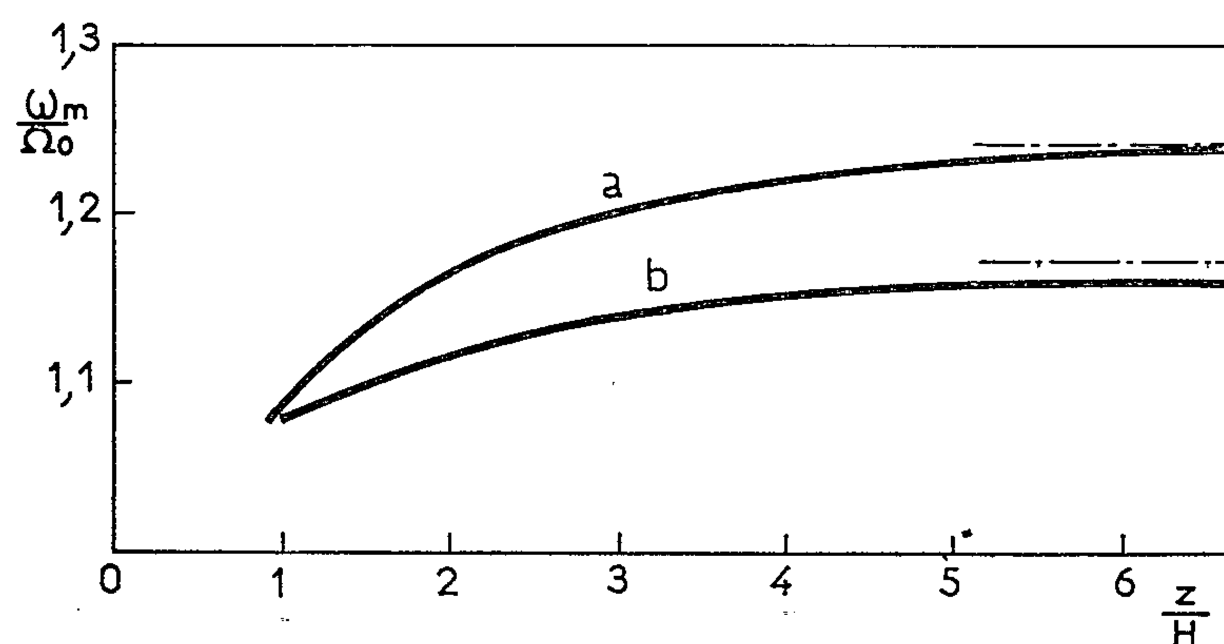


Fig. 2. — Évolution avec l'altitude de la pseudo-période.
a. L = 0,20 H; *b*. L = 0,15 H.

La comparaison avec les observations de Évans, Michard, Servajean (3), des résultats obtenus pour un modèle d'atmosphère aussi simple, confirme l'importance du phénomène de filtrage des *fréquences spatiales* pour la compréhension de l'état de mouvement dans l'atmosphère solaire.

(*) Séance du 15 février 1965.

(1) P. Souffrin, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2355.
(2) J. Bahng et M. Schwarzschild, *Ap. J.*, 134, 1961, p. 312.
(3) J. W. Evans, R. Michard et R. Servajean, *Ann. Ap.*, 26, 1963, p. 368.

(*Institut d'Astrophysique,*
98 *bis, boul. Arago, Paris,* 14e.)

RELATIVITÉ. — *Variation de l'inclinaison de l'orbite d'un satellite terrestre prévue par la Relativité générale.* Note (*) de M. **Jean-Paul Richard**, présentée par M. Louis de Broglie.

On sait que la Relativité générale entraîne des modifications séculaires des orbites elliptiques newtoniennes. Pour un satellite terrestre, ces modifications consistent en :

a. un mouvement principal du périgée déduit de la solution de Schwarzschild

$$\left(\frac{d\omega}{dt}\right)_1 = \frac{3\mu n}{c^2 a(1-e^2)}; \tag{1}$$

b. des mouvements du nœud et du périgée dus à la rotation de la Terre [1] :

$$\left(\frac{d\Omega}{dt}\right)_2 = -\frac{1}{3\cos i}\left(\frac{d\omega}{dt}\right)_2 = \frac{4\omega_0 R_0^2}{15 n a^2\sqrt{1-e^2}}\left(\frac{d\omega}{dt}\right)_1, \tag{2}$$

Ω, longitude du nœud; ω, argument du périgée; a, demi-grand-axe; e, excentricité; n, moyen mouvement angulaire; i, inclinaison; M, masse de la Terre; G, constante de gravitation, $\mu = GM$; ω_0, R_0, vitesse de rotation et rayon de la Terre.

Il existe aussi des effets relativistes dus au champ solaire. Pour les calculer, nous avons appliqué les équations de Corinaldesi-Papapetrou [2] au moment angulaire du satellite par rapport au centre de la Terre. Ce moment angulaire se déplace le long d'une géodésique de la variété liée au champ solaire (cette géodésique étant l'orbite terrestre) en première approximation. Les équations de Corinaldesi-Papapetrou sont les suivantes :

$$(\dot{S}^{\alpha\beta})^* = P^\alpha_\mu P^\beta_\nu \dot{S}^{\mu\nu} = 0, \tag{3}$$

$S^{\mu\nu}$ est le moment angulaire par rapport au point x_0^λ;

$S^{\mu\nu} = (x^\mu - x_0^\mu)\, p^{\nu 0} - (x^\nu - x_0^\nu)\, p^{\mu 0}$;

x^λ, position du satellite;

$p^{\mu\nu}$, impulsion-énergie du satellite considéré comme particule d'épreuve ponctuelle;

P^α_μ (projecteur spatial) $= \delta^\alpha_\mu - u_\mu u^\alpha$;

$\dot{S}_{\mu\nu} = u^\lambda \nabla_\lambda S_{\mu\nu}$.

On peut expliciter ces équations dans un repère dont la Terre est l'origine et dont l'orientation est fixe par rapport aux étoiles. Schiff [3] a effectué un calcul équivalent dans l'étude du mouvement de l'axe de rotation d'un gyroscope en chute libre dans le champ terrestre. Il a explicité les équations (3) dans un repère dont le gyroscope est l'origine et dont l'orientation est fixe par rapport aux étoiles. Ainsi, la variation du vecteur

tridimensionnel $\vec{S}_0$ (moment angulaire du satellite dans le système lié au centre de la Terre) est la suivante :

$$(4)\qquad \frac{d\vec{S}_0}{dt}=\left(\frac{3\mu_S}{2c^2r_S^3}\right)\left[\vec{v}_S\left(\vec{r}_S.\vec{S}_0\right)-\vec{r}_S\left(\vec{v}_S.\vec{S}_0\right)\right],$$

μ_S, r_S et v_S, masse, position et vitesse du Soleil.

Il est utile d'adopter le système d'axes suivant pour l'étude des perturbations classiques et des effets relativistes si le satellite est proche de la Terre ($a \leqq 6R_0$) :

O, centre de gravité de la Terre;

$\overline{Oxy}$, plan de l'équateur;

$\overrightarrow{Oz}$, axe de rotation terrestre;

$\overrightarrow{Ox}$, intersection des plans de l'équateur et de l'écliptique.

Les variations de $\vec{S}_0$, normal au plan orbital, se traduisent par des variations du nœud et de l'inclinaison. Géométriquement, on a

$$(5)\qquad \begin{cases} \dfrac{di}{dt}=-\dfrac{1}{S_0}\left(\dfrac{d\vec{S}_0}{dt}\right)_t, \\ \dfrac{d\Omega}{dt}=\dfrac{1}{S_0\sin i}\left(\dfrac{d\vec{S}_0}{dt}\right)_s, \end{cases}$$

$(d\vec{S}_0/dt)_s$, projection de $(d\vec{S}_0/dt)$ sur la droite joignant le centre de la terre au nœud ascendant du satellite;

$(d\vec{S}_0/dt)_t$, projection de $(d\vec{S}_0/dt)$ sur la droite contenue dans le plan orbital du satellite et normale à la précédente.

Exprimons le second membre de (4) en fonction des éléments de l'orbite solaire a_S, e_S, i_S et n_S dans le système $Oxyz$ (ces éléments ont même valeur que ceux de l'orbite terrestre dans le système dont le Soleil est l'origine). Les moyennes des variations du nœud et de l'inclinaison (5), moyennes effectuées sur une révolution de la Terre autour du Soleil sont les suivantes :

$$(6a)\qquad \frac{di}{dt}=-A\sin i_S\sin\Omega,$$

$$(6b)\qquad \frac{d\Omega}{dt}=A(\cos i_S-\operatorname{cotg} i\sin i_S\cos\Omega),$$

$$A=\frac{3\mu_S n_S}{2c^2a_S}(1-e_S^2)=1{,}9 \text{ seconde d'arc par siècle.}$$

Si l'on fait abstraction des perturbations classiques, les variations (6) se ramènent à un mouvement de précession du vecteur normal au plan orbital du satellite autour du vecteur normal au plan de l'écliptique. On peut le constater en adoptant le plan de l'écliptique comme plan de référence $\overline{Oxy}$. Dans ce nouveau système (éléments*) $i_S^*=0$ et seul

subsiste un mouvement séculaire du nœud $d\Omega^*/dt = A^* = A$. Ce mouvement de précession a déjà été calculé selon d'autres méthodes par De Sitter (4), Schouten (5), Fokker (6) et Kramers (7).

La concordance du présent résultat avec ceux de Schouten, Fokker et Kramers s'explique de la façon suivante : à l'approximation faite (la trajectoire du moment angulaire est une géodésique) les équations (3) se réduisent au simple transport parallèle du quadrivecteur associé au moment angulaire, opération équivalence au transport parallèle du repère local qu'effectuent ces auteurs, le long de la même géodésique.

Remarque. — Aux modifications relativistes de l'orbite elliptique s'ajoutent des perturbations classiques dues surtout à l'aplatissement terrestre et aux champs lunaire et solaire. Il est impossible actuellement d'en tenir compte avec suffisamment de précision pour espérer mettre en évidence les mouvements relativistes du périgée et du nœud [(1), (2) et (6 *b*)] de l'ordre de 10^6 et 10^8 fois plus petits (8). Par contre, si l'inclinaison initiale de l'orbite est proche de 90° ($\pm 3'$), le demi-grand axe compris entre 2,5 et 3,6 R_0 et la longitude du nœud bien choisie (en fonction des mouvements du nœud de l'orbite lunaire pendant la période d'observation), sur une période de 10 années;

a. la position du nœud (Ω) est à peu près stable (variations de l'ordre de 30′ par an);

b. les variations classiques de l'inclinaison, dues aux champs lunaire et solaire, aux marées terrestres, sont très faibles ($\approx$ 0′,3 par an); il est possible d'en tenir compte avec une précision suffisante pour observer l'effet relativiste à 10 % près;

c. l'effet relativiste (6 *a*) est cumulatif. Au bout de 10 années, il atteint 0,076 seconde d'arc, quantité du même ordre que l'erreur probable des mesures de l'inclinaison.

Les autres effets classiques (résistance de l'air, pression de la radiation solaire, chocs de météorites et de particules des ceintures de radiation, interaction avec le champ magnétique terrestre) sont mal connus. L'utilisation d'un satellite double (deux satellites l'un dans l'autre) permettrait de les calculer directement (par liaison élastique des deux satellites) ou de les éliminer (satellite extérieur à trajectoire corrigée, formant écran).

(*) Séance du 15 février 1965.

(1) De Sitter, *M. Not. Astron. Soc.*, 76, 1916, p. 720 et 727. — J. Lense et H. Thirring, *Phys. Z.*, 19, 1918, p. 156.

(2) E. Corinaldesi et A. Papapetrou, *Proc. Roy. Soc.*, A 209, 1951, p. 259. — A. Papapetrou, *Proc. Roy. Soc.*, A 209, 1951, p. 248.

(3) L. I. Schiff, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 46, 1960, p. 871.

(4) De Sitter, *M. Not. Astron. Soc.*, 77, 1916, p. 164 et 81, 1920, p. 1; *Proc. Amsterdam*, 19, 1916, p. 376.

(5) Schouten, *Proc. Amsterdam*, 21, 1918, p. 533 et 23, 1920, p. 1108.

(6) Fokker, *Proc. Amsterdam*, 23, 1920, p. 729.

(7) Kramers, *Proc. Amsterdam*, 23, 1920, p. 1070.

(8) J.-P. Richard, *Thèse 3e cycle*, 1963, p. 84-87 et 103.

(*Institut Henri Poincaré, 11, rue Pierre Curie, Paris, 5e.*)

MAGNÉTISME. — *Influence de la température sur la relaxation paramagnétique de* $MnCl_2, 4H_2O$ *et de* $Gd_2(SO_4)_3, 8H_2O$. Note (*) de MM. **Serge Clément** et **Jacques Pescia**, présentée par M. Alfred Kastler.

Des expériences, effectuées à l'aide de la méthode d'Hervé et Pescia, montrent une variation exponentielle de T_1 avec la température pour les deux sels étudiés. Le domaine de température considéré s'étend de 77 à 295°K.

1. Introduction. — Les théories qui expliquent le mécanisme de la relaxation des spins électroniques avec le réseau, envisagent différents processus, selon le domaine de température considéré [(1), (2), (3)]. A chacun de ces processus, correspond une loi de variation $T_1(T)$ du temps de relaxation avec la température. La vérification expérimentale des lois $T_1(T)$, a surtout été effectuée à des températures inférieures à 20°K. Aux températures plus élevées, on a admis en général, que le processus Raman devenait prépondérant et qu'il lui correspondait la loi $T_1 \propto T^{-9}$.

Il nous a semblé intéressant d'effectuer une étude systématique de la loi $T_1(T)$. On a choisi le domaine de température 77 à 295°K qui est le moins connu.

Les mesures ont porté sur deux sels dans l'état S :

— l'un du groupe du fer : $MnCl_2, 4H_2O$;

— l'autre du groupe des terres rares : $Gd_2(SO_4)_3, 8H_2O$.

Les T_1 ont été déterminés à l'aide de la méthode d'Hervé et Pescia [(4), (5)].

2. Appareillage. — Notre spectrographe utilise un champ hyperfréquence intense modulé en amplitude. On détecte la quantité $|dM_z/dt|$ à l'aide d'une bobine captrice, coaxiale au champ directeur, et placée à proximité immédiate de l'échantillon.

Pour les expériences, objet de la présente Note, un dispositif permettant de faire varier la température de l'échantillon a été utilisé. Ce dispositif est réalisé de la façon suivante :

— on soumet l'échantillon à un courant d'azote gazeux, préalablement refroidi dans un bain d'azote liquide; le réglage du débit d'azote gazeux permet de faire varier la température entre 77 et 150°K.

— on peut également, en opérant à débit constant, réchauffer le courant d'azote gazeux à l'aide d'une résistance électrique. Le réglage du courant traversant cette résistance permet de régler la température entre 150 et 295°K.

Dans toutes nos expériences, la température de l'échantillon est mesurée à l'aide d'un thermocouple cuivre-constantan. La précision des mesures

atteint 5.10^{-3}, ce qui est largement suffisant pour des expériences de relaxation à haute température où aucune variation brusque de T_1 n'apparaît.

3. Résultats. — 1° *Conditions expérimentales.* — Nous avons utilisé des échantillons très purs, concentrés et en poudre.

— L'emploi d'échantillons très purs empêche la présence de certaines impuretés qui pourraient raccourcir artificiellement le T_1 à mesurer (sels ferreux, par exemple).

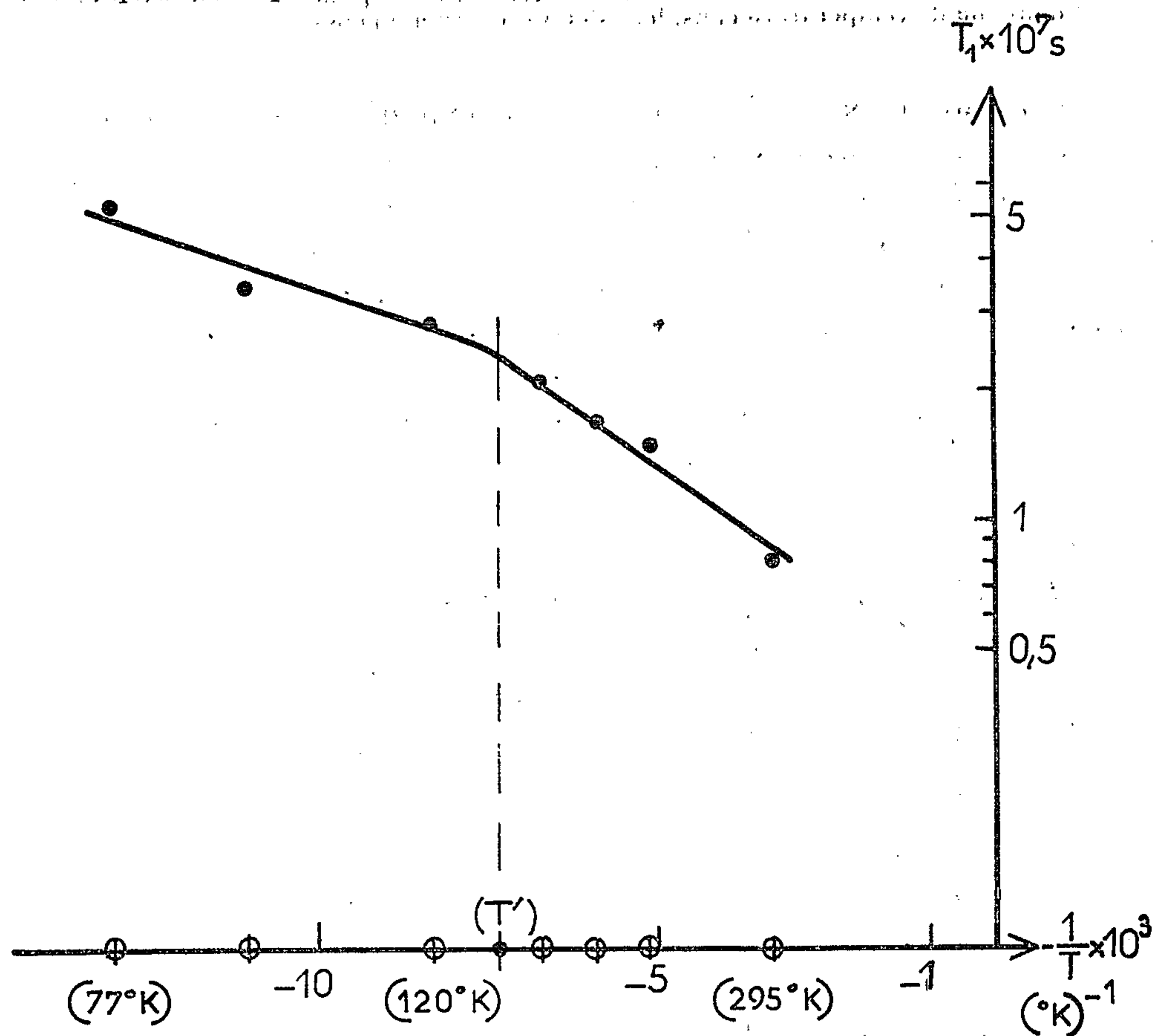


Fig. 1. — Loi expérimentale $T_1(T)$ relative à $MnCl_2, 4H_2O$.

— L'emploi d'échantillons concentrés évite les effets de « cross-relaxation » ([6]). La raie très large qui leur correspond est facilement observable sur notre appareil. Certes, le spectre n'est pas résolu, mais aux températures où nous opérons, ceci est sans importance. En effet, il est montré dans ([7]), qu'à ces températures les T_1 correspondant aux différentes composantes du spectre sont égaux. Notre mesure, effectuée sur la raie globale, fournit donc un T_1 égal au T_1 commun à toutes ces composantes.

2° *Valeurs de* T_1. — Les résultats de nos mesures sont portés ci-dessous. Les valeurs de T_1 sont données avec une précision de 5.10^{-2}.

$MnCl_2, 4H_2O$.

Temp. (°K)	77.	90.	120.	150.	170.	195.	295.
$T_1 (10^{-7} s)$	5,1	3,4	2,9	2,1	1,7	1,5	0,8

$Gd_2(SO_4)_3, 8H_2O$.

Temp. (°K)	77.	90.	120.	150.	170.	195.	230.	260.	295.
$T_1 (10^{-7} s)$	12,7	10	7,9	5,3	4,4	3,1	2,4	2,2	1,8

3° *Lois* $T_1(T)$. — Les valeurs de T_1, rapportées ci-dessus ont été portées en fonction de la température sur les figures 1 et 2. Nous avons adopté pour l'ordonnée T_1 une échelle logarithmique.

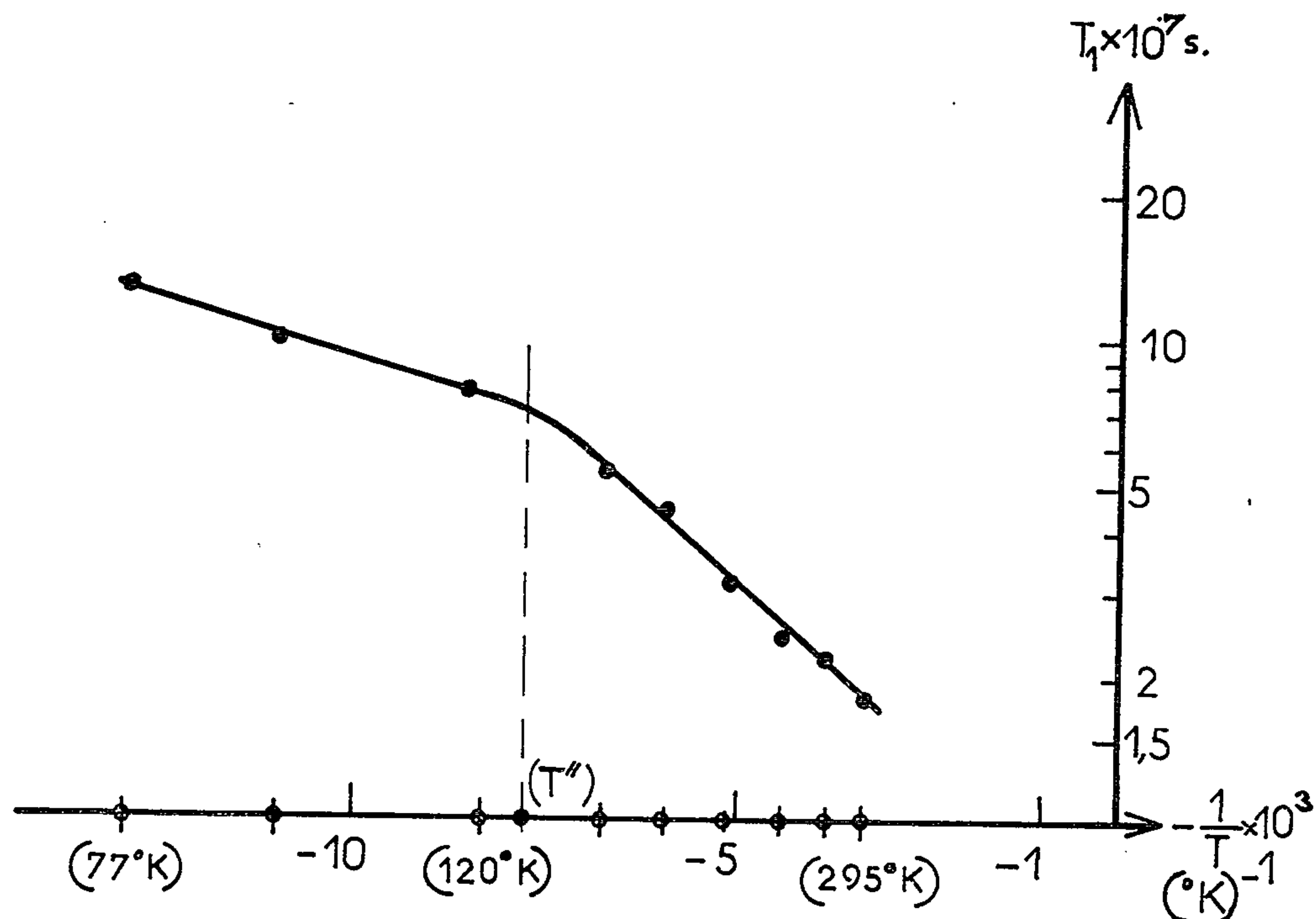
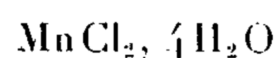


Fig. 2. — Loi expérimentale $T_1(T)$ relative à $Gd_2(SO_4)_3, 8H_2O$.

A ces courbes, déduites de nos résultats expérimentaux, on peut faire correspondre les lois empiriques suivantes :



$MnCl_2, 4H_2O$

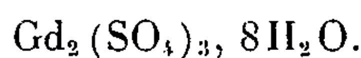
T', température déterminée graphiquement (*fig.* 1) (Abscisse du mileu du coude) :

$$77^\circ K < T < T' : \quad T_1 = 1,1 . 10^{-7} \exp\left(\frac{122}{T}\right);$$

$$T' < T < 295^\circ K : \quad T_1 = 3 . 10^{-8} \exp\left(\frac{295}{T}\right).$$

La transition entre les lois (1) et (2) ne s'effectue pas brutalement (partie coudée, *fig.* 1). Il en résulte une certaine imprécision sur l'évaluation graphique de la température de transition T'. Nous adoptons : $T' \simeq 135°K$.

De même, il vient pour



$$Gd_2(SO_4)_3, 8H_2O.$$

T″ est déterminée graphiquement (*fig.* 2) (Abscisse du milieu du coude) :

$$77^\circ K < T < T'' : \quad T_1 = 3,5.10^{-7} \exp\left(\frac{100}{T}\right);$$

$$T'' < T < 295^\circ K : \quad T_1 = 6,3.10^{-8} \exp\left(\frac{315}{T}\right).$$

Pour la même raison que pour T′, T″ est déterminée sans grande précision, $T'' \simeq 125^\circ K$.

4. Conclusion. — La loi $T_1(T)$ que nous obtenons, à partir de nos expériences, est très différente de la loi théorique de Van Vleck (1) [confirmée par Mattuck et Strandberg (8)].

Nous observons, au-dessus de 77°K, une loi exponentielle. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus très récemment par Zverev (9) sur V^{4+} et par Pryce (10) sur Co^{2+}. Malheureusement, ces deux auteurs se sont limités à une température maximale de 110°K.

Au-dessus de cette température, il semble qu'aucune loi expérimentale $T_1(T)$ n'avait encore — à notre connaissance — été observée.

L'interprétation des résultats décrits ici fera l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 15 février 1965.

(1) Van Vleck, *Phys. Rev.*, 57, 1940, p. 426.
(2) Scott et Jeffries, *Phys. Rev.*, 127, 1962, p. 32.
(3) Orbach, *Proc. Roy. Soc.*, A, 264, 1961, p. 458.
(4) Hervé et Pescia, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 665.
(5) Pescia, *Thèse. Arc. Sc.*, 13e série, 9, 1964.
(6) Bloembergen, Shapiro, Pershan et Artmann, *Phys. Rev.*, 114, 1959, p. 445.
(7) Pace, Sampson et Thorp, *Proc. Phys. Soc.*, 76, 1960, p. 697.
(8) Mattuck et Stanberg, *Phys. Rev.*, 119, 1960, p. 1204.
(9) Zverev, *Sov. Phys. J. E. T. P.*, 17, 1963, p. 1251.
(10) Pryce, *Proc. Roy. Soc.*, 283, 1965, p. 433.

(*Institut d'Électronique,*
Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.)

MAGNÉTISME. — *Configurations magnétiques spontanées d'un ferrimagnétique uniaxe à deux sous-réseaux.* Note (*) de M. **Gilbert Munschy**, transmise par M. Louis Néel.

On étudie l'influence d'une énergie magnétocristalline $K \sin^2\theta + K' \sin^2\theta'$ sur les états d'équilibre d'un ferrimagnétique à deux sous-réseaux en l'absence de champ extérieur. On montre que les configurations magnétiques les plus stables des deux sous-réseaux sont antiparallèles ou obliques. On précise les domaines de stabilité respectifs.

Considérons une substance pouvant être divisée en deux sous-réseaux R et R' d'aimantations spontanées $\vec{M}$ et $\vec{M'}$ (de modules M et M'). Nous nous proposons de déterminer les états d'équilibre du système magnétique en tenant compte de l'interaction d'échange de $\vec{M}$ et de $\vec{M'}$ et de l'action du réseau cristallin sur les aimantations.

Les champs moléculaires agissant sur les sous-réseaux R et R' sont respectivement $n^\star \vec{M} - n\vec{M'}$ et $n^\star \vec{M'} - n\vec{M}$, le coefficient n étant positif. L'énergie d'échange de Weiss-Heisenberg ne dépendant que de l'orientation relative des sous-réseaux est

$$E_W = n\vec{M}.\vec{M'}.$$

L'énergie magnétocristalline de la substance uniaxe, limitée aux termes du second degré par rapport aux cosinus directeurs de $\vec{M}$ et de $\vec{M'}$, est donnée par l'expression (¹)

$$E_C = K \sin^2\theta + K' \sin^2\theta'.$$

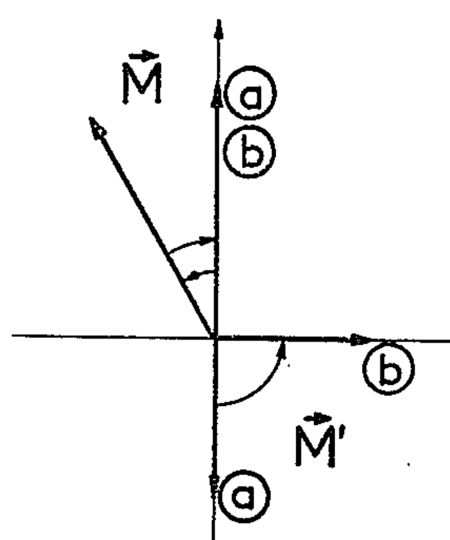
Nous désignons par θ et θ' les angles de $\vec{M}$ et de $\vec{M'}$ avec l'axe du cristal, par K et K' les constantes magnétocristallines relatives aux deux sous-réseaux ($K \geq K'$), en négligeant un éventuel terme de couplage des sous-réseaux dans l'énergie E_C.

Les configurations d'équilibre sont obtenues en écrivant que l'énergie libre $E = E_W + E_C$ est minimale pour toute rotation infinitésimale de $\vec{M}$ et de $\vec{M'}$. Remarquons d'abord que l'angle φ compris entre les plans méridiens passant par $\vec{M}$ et par $\vec{M'}$ est nul. Six configurations d'équilibre sont possibles : deux positions ferromagnétiques, où $\vec{M}$ et $\vec{M'}$ sont parallèles, l'une (Fp) avec $\theta = \theta' = 0$, l'autre (Fn) avec $\theta = \theta' = \pi/2$; deux positions ferrimagnétiques, où $\vec{M}$ et $\vec{M'}$ sont antiparallèles, l'une (Ap) avec $\theta = 0$, $\theta' = \pi$, l'autre (An) avec $\theta = \pi/2$, $\theta' = -\pi/2$; deux positions dites obliques, où $\theta - \theta' \neq 0, \pi$, l'une (O p) avec $-\pi/4 < \omega_p \leq \theta \leq 0$,

$\pi/2 \leqq \theta' \leqq \pi$, l'autre (O*n*) avec $\pi/2 \leqq \theta \leqq \pi$, $-\pi/2 \leqq \theta' \leqq \omega_n < -\pi/4$. Ces deux dernières positions sont déterminées par les conditions

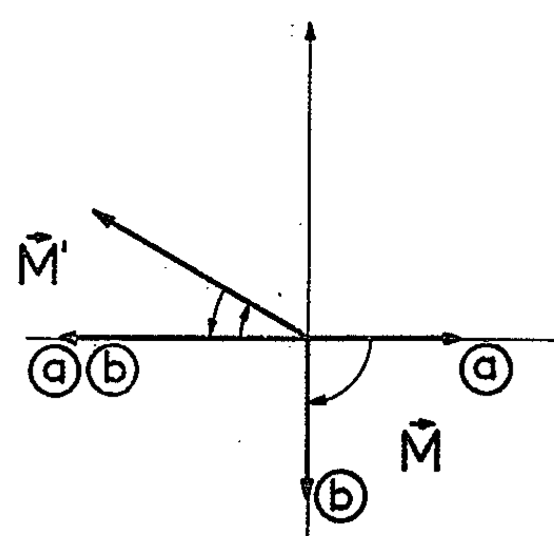
$$\cos(\theta + \theta') = \frac{n\text{MM}'(\text{K} + \text{K}')}{2\text{KK}'},$$

$$\text{cotg}(\theta - \theta') = \frac{\text{K}' - \text{K}}{\text{K}' + \text{K}} \text{cotg}(\theta + \theta').$$



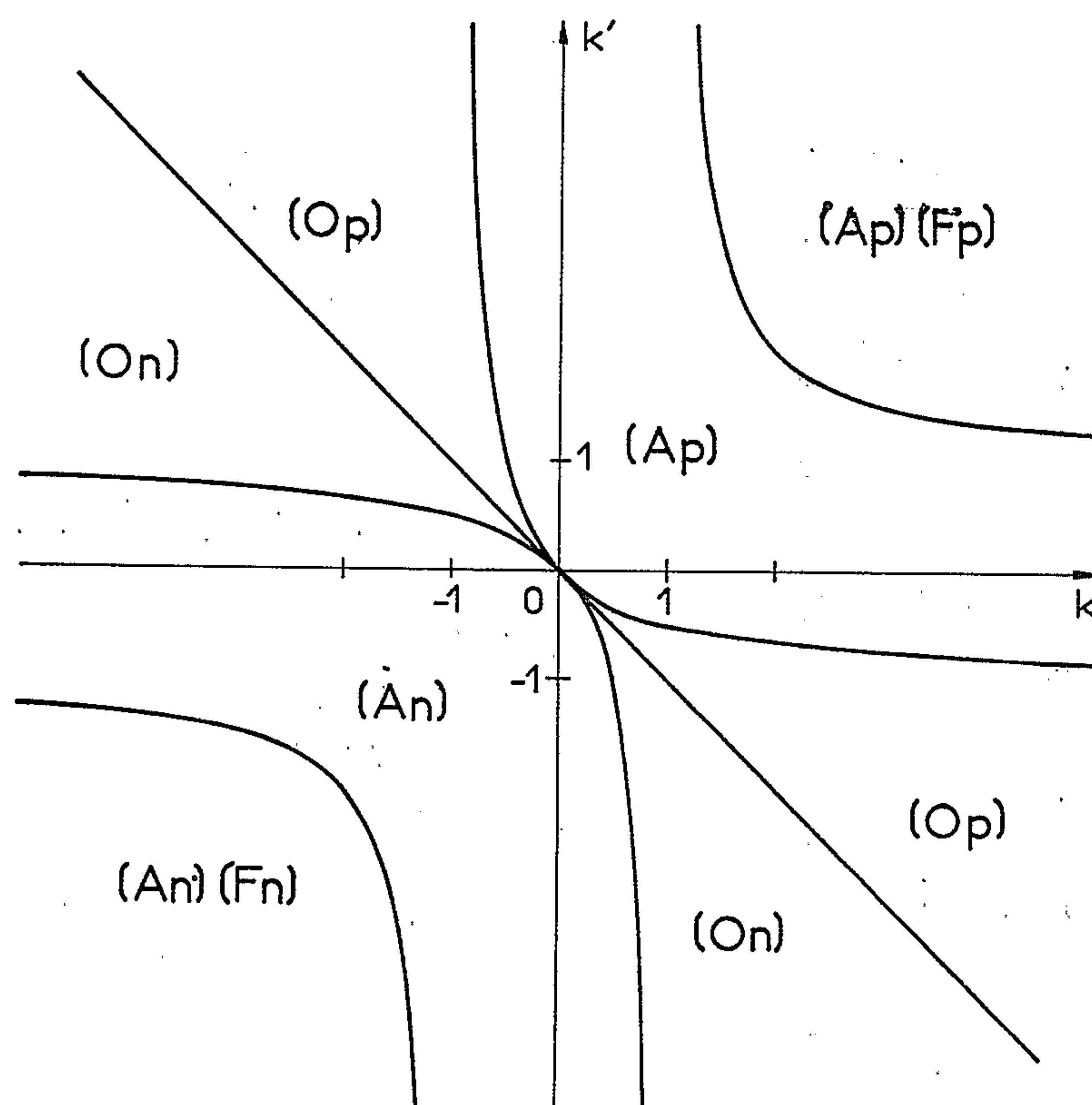
Configurations (Op)
position ⓐ $4kk'/(k+k') = -1$
position ⓑ $4kk'/(k+k') = -\infty$
$kk' < 0$, $k+k' > 0$

Fig. 1.



Configurations (On)
position ⓐ $4kk'/(k+k') = 1$
position ⓑ $4kk'/(k+k') = \infty$
$kk' < 0$, $k+k' < 0$

Fig. 2.



Domaines de stabilité des configurations

Fig. 3.

Posons $k = K/2n MM'$, $k' = K'/2n MM'$. La configuration stable (Op) évolue de (Ap) vers $\theta = 0$, $\theta' = \pi/2$ lorsque $4kk'/(k + k')$ décroît de -1 à $-\infty$. La configuration stable (On) évolue de (An) vers $\theta = \pi$, $\theta' = -\pi/2$ (soient $\theta = 0$, $\theta' = \pi/2$ à une symétrie près) lorsque $4kk'/(k + k')$ croît de 1 à $+\infty$. Dans les deux cas, $kk' < 0$ (*fig.* 1 et 2).

Quant aux configurations (Fp) et (Fn), elles ne sont jamais les plus stables. L'existence de configurations (F) métastables est liée à celle de configurations (O) instables, qui évoluent de (Fp) ou de (Fn) vers $\theta = 0$, $\theta' = \pi/2$ lorsque $|4kk'/(k + k')|$ tend vers l'infini (cas $kk' > 0$). En outre, il existe des configurations obliques (O') d'un deuxième type, qui se déduisent des configurations (O) par la transformation $\theta \to \theta + \pi/2$, $\theta' \to \theta' - \pi/2$ et qui sont toujours instables.

Les domaines de stabilité des diverses configurations possibles sont reproduits en fonction des valeurs de k et de k' (*fig.* 3).

Les quatre branches hyperboliques d'équations $(k \pm 1)(k' \pm 1) = 1$ et la bissectrice d'équation $k + k' = 0$ subdivisent le plan Okk' en six régions distinctes : (An) (Fn), (An), (On), (Op), (Ap), (Ap) (Fp). Cette partition en domaines de stabilité présente une grande analogie avec celles trouvées par R. Perthel dans le cas d'un ferrimagnétique cubique [2].

(*) Séance du 15 février 1965.

[1] A. J. P. Meyer, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4935.
[2] R. Perthel, *Mber. Dt. Akad. Wiss.*, 5, 1963, p. 611.

(*Laboratoire Pierre-Weiss, Institut de Physique,*
3, *rue de l'Université, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Caractères généraux des instabilités d'un plasma inhomogène chaud en géométrie cylindrique et tenseur de conductivité.* Note (*) de M. **Paul-Henri Rebut** présentée par M. Francis Perrin.

Par une méthode de perturbation dans l'espace des intégrales premières du mouvement libre, on peut obtenir la fonction de distribution perturbée des particules en partant de l'équation de Vlasov. Ceci permet le calcul du tenseur de conductivité et dans un système fermé la conservation de l'énergie impose certaines propriétés des modes marginaux.

L'étude sera faite à partir de l'équation de Vlasov pour un plasma chaud sans collisions. On sait que la fonction de distribution des particules dans l'espace des phases f sera, à l'équilibre (indice o), une fonction arbitraire des trois intégrales premières suivantes [1] :

$$(1)\quad \begin{cases} \text{l'énergie } u: & u = \frac{1}{2} M w^2 + q\Phi; \\ \text{la quantité de mouvement azimutale } P_\theta: & P_\theta = M r w_\theta + q r \Psi_\theta; \\ \text{et longitudinale } P_z: & P_z = M w_z + q \Psi_z. \end{cases}$$

La particule ayant une vitesse $\overline{w}$, une masse M et une charge q, $\overline{\Psi}$ est le potentiel vecteur lié au champ magnétique $\overline{B}$ et Φ le potentiel électrostatique.

Si l'on superpose un champ de forces perturbateur $\overline{F}_1$, à celui de l'équilibre, la perturbation de la fonction de distribution des particules f s'écrit au premier ordre

$$(2)\quad f_1 = -\left[(\Delta u)\frac{\partial f_0}{\partial u} + (\Delta P_\theta)\frac{\partial f_0}{\partial P_\theta} + (\Delta P_z)\frac{\partial f_0}{\partial P_z}\right],$$

forme dans laquelle Δ est un opérateur représentant pour la particule une variation le long de sa trajectoire non perturbée (τ_0) :

$$(3)\quad \Delta \equiv \int_{t_0(\tau_0)} dt'\, F_1 \frac{\partial}{\partial w},$$

t étant l'instant d'observation. t_0 l'instant d'application du champ $\overline{F}_1$, et t' le temps courant.

Dans le cas où $\overline{F}_1$ est la force produite par le champ électromagnétique d'une onde,

$$\overline{F}_1 = q\, e^{i(\omega t + m\theta + kz)}\left[\overline{E}_1(r) + \overline{w} \times \overline{B}_1(r)\right],$$

il existe les relations suivantes entre Δu, ΔP_θ et ΔP_z :

$$(4)\quad \begin{cases} \Delta P_\theta = \left[\dfrac{q r E_{1\theta}}{i\omega}\right]_{t_0}^{t} - \dfrac{m}{\omega}\Delta u, \\ \Delta P_z = \left[\dfrac{q E_{1z}}{i\omega}\right]_{t_0}^{t} - \dfrac{k}{\omega}\Delta u \end{cases}$$

(collision onde, particule), ce qui permet d'écrire pour f_1 (²)

$$(5)\qquad f_1 = -\left(\frac{\partial f_0}{\partial u} - \frac{m}{\omega}\frac{\partial f_0}{\partial P_\theta} - \frac{k}{\omega}\frac{\partial f_0}{\partial P_z}\right)\Delta u - \frac{q}{i\omega}\left[r\,E_{1\theta}\frac{\partial f_0}{\partial P} + E_{1z}\frac{\partial f_0}{\partial P_z}\right]_{t_0}^{t}$$

dans la mesure où $f_1(t_0) = 0$.

Δu étant donné par

$$(6)\qquad \Delta u = e^{i(\omega t + m\theta + kz)}\sum_n \Lambda_n \frac{1 - e^{i(\omega + n\omega_c + m\omega_R + k\nu)(t_0 - t)}}{i(\omega + n\omega_c + m\omega_R + k\nu)},$$

avec

$$\Lambda_n = \frac{\omega_c}{2\pi}\oint q\,\overline{w}.\overline{E}_1(r)\,e^{i\left[\sum_{n'}(m\theta_{n'} + kz_{n'})e^{in'\omega_c(t'-t)} - n(t'-t)\right]}dt',$$

formules dans lesquelles ω_c est la fréquénce cyclotronique fondamentale de la particule, n l'indice de l'harmonique, ω_R la fréquence de sa rotation autour de l'axe de la configuration et ν sa vitesse moyenne le long de l'axe. $\oint$ est l'intégrale sur une fréquence cyclotronique, θ'_n et z'_n des composantes du mouvement à l'équilibre

$$\theta(t') = \omega_R(t' - t) + \sum_{n'} \theta_{n'} e^{in'\omega_c(t'-t)}.$$

La connaissance de la fonction de distribution perturbée permet le calcul des grandeurs macroscopiques, courants, variation de densité, etc. et, en particulier, l'obtention du tenseur de conductivité par identification :

$$J_1 = \int f_1\,\overline{w}\,d^3w \equiv \bar{\bar{\sigma}}.E_1.$$

L'adjonction des équations de Maxwell

$$\nabla \times \overline{B}_1 = 4\pi J_1 + \frac{1}{c^2}\frac{\partial E_1}{\partial t}, \qquad \nabla \times E_1 = -\frac{\partial B_1}{\partial t}$$

permet d'obtenir une équation intégrodifférentielle donnant le champ électrique de l'onde en fonction du rayon

$$(7)\qquad R(\overline{E}_1) \equiv \nabla \times \frac{\nabla \times \overline{E}_1}{i\omega} + 4\pi\int \overline{w} f_1\,d^3w + \frac{i\omega}{c^2}\overline{E}_1 = 0.$$

Si l'on impose des conditions aux limites données (paroi conductrice par exemple), on aura une condition de compatibilité (relation de dispersion); dans le cas de parois conductrices ($E_{1\parallel} = 0$ à la paroi) la relation de dispersion s'écrira $\Lambda = 0$ si Λ est une valeur propre de $R(\overline{E}_1)$.

Si l'on prend un champ électrique normé $\langle E_1 . E_1^* \rangle = 1$, on aura

$$\Lambda = \langle \overline{E}_1 . R\overline{E}_1 \rangle \qquad (\Lambda = 0)$$

indiquera que le milieu ne reçoit pas de puissance de l'extérieur.

L'expression de la conservation de l'énergie peut s'écrire, après quelques intégrations dans la mesure où $\partial f_0/\partial u - (m/\omega)(\partial f_0/\partial P_0) - (k/\omega)(\partial f_0/\partial P_z)$ est réel

$$(8)\qquad -\frac{1}{2}\int \Delta u\,\Delta u^*\left(\frac{\partial f_0}{\partial u}-\frac{m}{\omega}\frac{\partial f_0}{\partial P_0}-\frac{k}{\omega}\frac{\partial f_0}{\partial P_z}\right)d^3r\,d^3w + \frac{1}{2}\int d^3r\,d^3w\left[\bar{q}^2(\bar{E}_1^*.\bar{w})(\bar{E}_1.\bar{w})\frac{\partial f_0}{\partial u}+q^2(\bar{E}_1^*.\bar{E}_1)f_0\right] + \frac{1}{8\pi}\int d^3r\left(\frac{\bar{E}_1^*.\bar{E}_1}{c^2}+\bar{B}_1.\bar{B}_1^*\right)=\text{Cte},$$

équation permettant de définir quelques propriétés des ondes instables : les modes marginaux ω réels vérifieront en particulier l'équation (8). Or, on peut démontrer, si l'on fait varier continûment un paramètre physique qu'on ne passe d'un état stable à un état instable que par un mode marginal. On constate, en outre, que les effets « Landau » ou résonnants n'apparaissent que dans Δu, ces effets conduisent en général à une dépendance linéaire du temps du premier terme de (8) :

$$-\frac{1}{2}\int \Delta u\,\Delta u^*\left(\frac{\partial f_0}{\partial u}-\frac{m}{\omega}\frac{\partial f_0}{\partial P_0}-\frac{k}{\omega}\frac{\partial f_0}{\partial P_z}\right),$$

les autres termes de l'équation ne dépendent du temps que par l'amplitude de l'onde. Les modes marginaux auront donc la propriété suivante, l'indice j s'appliquant aux diverses espèces :

$$(9)\qquad \sum_j -\frac{1}{2}\int \Delta u\,\Delta u^*\left(\frac{\partial f_{0j}}{\partial u}-\frac{m}{\omega}\frac{\partial f_{0j}}{\partial P_0}-\frac{k}{\omega}\frac{\partial f_{0j}}{\partial P_z}\right)d^3r\,d^3w=\text{Cte}$$

en appliquant ces résultats à une distribution isotrope pour chaque espèce de vitesse macroscopique $\bar{V}_j$

$$f_{0j}=f_{0j}(u-\Omega P_0-V_zP_z),$$

avec

$$\bar{V}_j=\Omega r\bar{e}_0+V_z\bar{e}_z$$

et en supprimant les effets « Laser » [(4), (5)] ou les instabilités de convection par la contrainte $-\partial f_0/\partial u < 0$, on obtient pour (9)

$$(10)\qquad \sum_j\left\{-\frac{1}{2}\left(\frac{\omega+\bar{k}.\bar{V}_j}{\omega}\right)\int \Delta u\,\Delta^* u\,\frac{\partial f_{0j}}{\partial u}d^3r\,d^3w\right\}=\text{Cte};$$

or le terme $-\Delta u\,\Delta^* u\,(\partial f_{0j}/\partial u)$ est toujours positif et croît avec le temps. (10) ne peut être satisfait que si deux des facteurs $\omega+\bar{k}.\bar{V}_j$ sont de signe contraire, c'est-à-dire, que *si la vitesse de phase de l'onde est comprise entre deux des vitesses macroscopiques des espèces considérées.*

Dans le cas où les espèces (ou les ondes) sont telles que $k.\overline{V}_j = 0$, la formule (8) s'applique pour toutes les fréquences, réelles ou non. Il s'ensuit : *qu'un ensemble d'espèces de particules en distribution isotrope, sans vitesses macroscopiques relatives et telles que* $\partial f_{0j}/\partial u \leqq 0$ *est stable.*

Dans le cas de deux espèces isotropes (ions et électrons) les modes tels que $\overline{k}.\overline{V}_j = 0$ ne deviendront instables que si l'énergie de l'onde devient négative à fréquence nulle (équilibre voisin), c'est-à-dire, dans le cas où

$$\int d^3 r \left[\frac{\overline{E}_1 . E_1^*}{4 \pi c^2} + \frac{B_1 . B_1^*}{4 \pi} + \sum q^2 \frac{(V_j . E_1)(V_j . E_1^*)}{\omega \omega^*} \int d^3 w \frac{\partial f_0}{\partial u} \right] \leqq 0,$$

ce qui n'*arrive que si l'on dépasse la limite de courant donnée par les « instabilités de courant »* ([3]), ce dernier ca speut aussi être traité d'une manière différente ([6]).

En résumé, pour un plasma formé d'un ensemble d'espèces isotropes et telles que $\partial f_{0j}/\partial u \leqq 0$ on ne passe d'un plasma stable (sans vitesses relatives par exemple) à un plasma instable que par un mode marginal ayant une vitesse de phase comprise entre les vitesses macroscopiques de deux espèces

$$(\omega + \overline{k}.\overline{V}_j)(\omega + k\overline{V}_i) < 0.$$

(*) Séance du 18 janvier 1965.

([1]) P.-H. Rebut, *J. Nuclear Energy*, Part C, 3, 1961, p. 22.

([2]) P.-H. Rebut, *Méthode de perturbation pour l'équation de Vlasov; cas des champs électromagnétiques*, Rapport interne Eur.-C. E. A., FC-250.

([3]) P.-H. Rebut, *J. Nuclear Energy*, Part C, 4, 1962, p. 159-168.

([4]) H. Dreicer, Culham-Laboratory Study Group on Plasma Waves, 1964.

([5]) M. N. Rosenbluth, *Two stream instability for a plasma with a loss-cone distribution* (*Amer. Phys. Soc.*, New York, 1964).

([6]) G. Laval et R. Pellat, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1706 et *Amer. Phys. Soc.* New-York, 1964.

(*Groupe de Recherches de l'Association Euratom-C. E. A. sur la Fusion, Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Émission d'un système de bandes attribué à un nouveau radical* NSe *dans la réaction de l'azote activé sur le chlorure de sélénium.* Note de MM. **Guy Pannetier**, **Pierre Goudmand**, Mlle **Odile Dessaux** et Mme **Irène Arditi**, présentée par M. Georges Champetier.

Vingt-quatre bandes découvertes dans la flamme atomique de l'azote sur le chlorure de sélénium Cl_4Se sont classées dans un schéma de Deslandres caractéristique d'une molécule diatomique. Elles sont attribuées à un système $Y - X^2\Pi$ du radical NSe inconnu jusqu'ici.

Introduction. — Les réactions de l'azote activé sur les dérivés chlorés des éléments du groupe VI*b* de structure électronique ns^2, np^4 (n respectivement égal à 3, 4 et 5 pour S, Se et Te) paraissent favorables à l'excitation des radicaux diatomiques azotés du type NX (X = S, Se, Te). L'utilisation des chlorures tient à leur tension de vapeur élevée qui jointe à leur fragilité en fait un moyen commode pour introduire l'élément X dans une réaction en phase gazeuse sous une concentration notable.

Nous avons mis une telle réaction à profit pour mettre en évidence les deux sous-sytèmes $^2\Pi_{1/2} - X^2\Pi_{1/2}$ et $^2\Pi_{3/2} - X^2\Pi_{3/2}$ de NS [(1), ((2)]; seules les bandes de faibles énergies vibrationnelles apparaissent dans la flamme. Ultérieurement quatre niveaux vibrationnels élevés de ces systèmes ont été découverts dans une décharge d'hyperfréquences (3); le lien entre ces dernières émissions et les nôtres a été établi par J. J. Smith et B. Meyer (4) grâce à des déplacements isotopiques avec ^{34}S et ^{15}N.

Ce travail est consacré à une étude analogue avec le chlorure de sélénium : si de nombreux systèmes de NS sont connus, jamais le radical NSe n'a été signalé jusqu'ici.

Dispositifs et résultats expérimentaux. — L'azote activé est produit avec une cavité résonnante et un générateur d'hyperfréquences dans la bande des 2 450 Mc/s. Le gaz est purifié par un passage préalable dans un piège à azote liquide.

Le tétrachlorure de sélénium Cl_4Se utilisé est un produit très pur manipulé en atmosphère inerte. Une tension de vapeur appréciable est obtenue en chauffant le produit à 60°C environ.

La flamme résultante, produite dans une chambre en quartz, est bleue, d'intensité moyenne, diffuse, laissant ainsi croire à une cinétique lente des réactions. Dans le piège à azote liquide protégeant le groupe de pompage à 900 l/mn apparaît un dépôt orangé caractéristique de $(SeN)_4$ se décomposant à la température ambiante pour donner la variété rouge du sélénium (5).

L'enregistrement spectroscopique est réalisé à l'aide d'un spectrographe à prisme de verre Huet B II sur plaques Kodak 103 A-D entre 3 900

TABLEAU I.

Système Y — $XII_{\frac{1}{2}}$.

v''.	v' 0.		v' 1.
$v''+0$	23 260	656	23 916
	934		934
$v''+1$	22 326	656	22 982
	922		921
$v''+2$	21 404	657	22 061
	910		913
$v''+3$	20 494	654	21 148 (*)
	903		
$v''+4$	19 591		-
	888		
$v''+5$	18 703	657	19 360 (*)
	877		881
$v''+6$	17 826	653	18 479 (*)

Nombres d'onde dans le vide en cm^{-1}.

v''.	v' 0.	v' 1.
$v''+0$	4 298,1	4 180,1
$v''+1$	4 477,8	4 350,0
$v''+2$	4 670,7	4 531,7
$v''+3$	4 878,2	4 727,2
$v''+4$	5 103,0	-
$v''+5$	5 345,4	5 163,9
$v''+6$	5 608,1	5 410,0

Longueurs d'onde dans l'air en angströms.

TABLEAU II.

Système Y — $XII_{\frac{3}{2}}$.

v''.	v' 0.		v' 1.
$v''+0$	22 822	613	23 435 (*)
	932		932
$v''+1$	21 890	613	22 503
	918		917
$v''+2$	20 972	614	21 586
	913		
$v''+3$	20 059		-
	898		
$v''+4$	19 161	628	19 789 (*)
	886		898
$v''+5$	18 275	613	18 891

v''.	v' 0.	v' 1.
$v''+0$	4 380,5	4 265,9
$v''+1$	4 567,0	4 442,7
$v''+2$	4 767,0	4 631,4
$v''+3$	4 983,9	-
$v''+4$	5 217,4	5 052,0
$v''+5$	5 470,5	5 292,2

Précision des mesures $\sim 3\ cm^{-1}$.
(*) Précision moins bonne.

et 5 680 Å. Le spectre obtenu après une pose d'environ 3 h est caractérisé par :

a. des bandes du premier système positif et sous des intensités beaucoup plus faibles des second système positif et premier système négatif de l'azote ;

b. 29 bandes intenses toutes dégradées vers le rouge sans structure rotationnelle apparente à la dispersion utilisée ;

c. vers les plus faibles longueurs d'onde des bandes peu intenses à structure très large rappelant celles de la molécule Se_2.

Nous avons classé dans un schéma à double entrée de Deslandres caractéristique d'un émetteur diatomique 24 d'entre elles, d'une façon très satisfaisante eu égard à la précision des mesures.

Les bandes se groupent par deux avec un $\Delta\nu$ variant entre 428 et 438 cm^{-1} et semblent ainsi définir un couplage fort entre les moments orbital et de spin d'une molécule diatomique avec l'axe internucléaire (cas *a* de Hund) (6) (*voir* tableaux I et II).

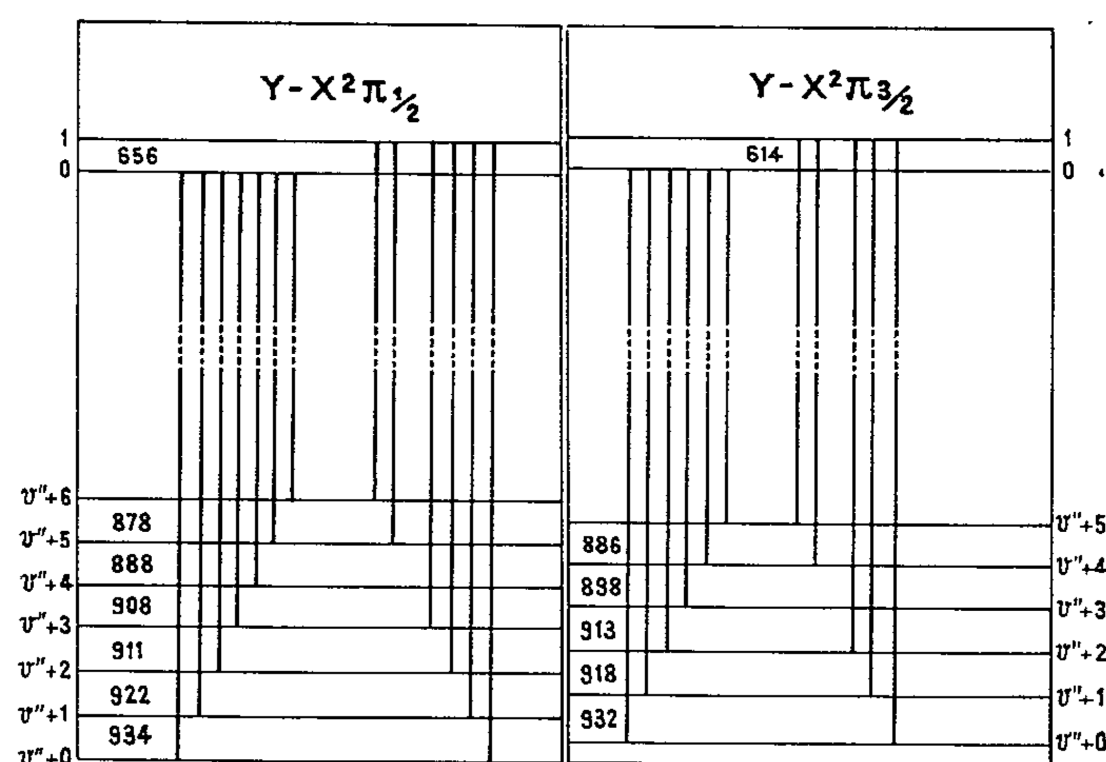
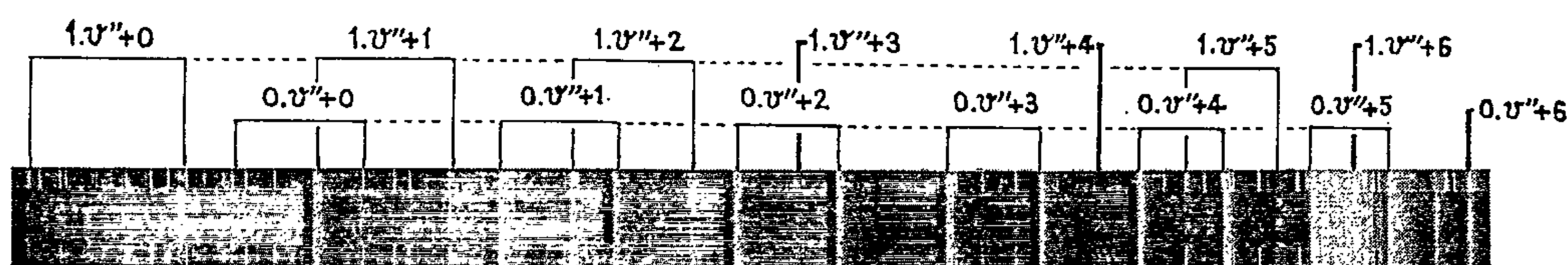


Diagramme des niveaux vibrationnels de NSe (Y-X²π)

Cinq bandes d'intensité non négligeable n'ont pu être classées : à 4 075,7 Å (24 529 cm^{-1}), 4124,3 Å (24 240 cm^{-1}), 4 289,7 Å (23 305 cm^{-1}), 5 550,4 Å (18 012 cm^{-1}) et 5 673,8 Å (17 620 cm^{-1}). Entre la seconde et la troisième on remarque un $\Delta\nu = 935$ cm^{-1} de l'ordre des $\Delta G''_{v}$ de l'état inférieur du classement proposé; la même molécule pourrait être responsable de ces bandes émises à partir d'un système électronique différent.

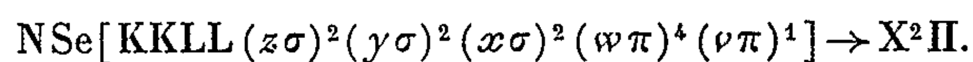


SYSTÈME Y-X² π de NSe

Conclusions. — La mise en évidence de deux sous-systèmes caractérise une multiplicité paire pour l'émetteur. L'application des règles de corrélation (7) entre états atomiques et moléculaires aux atomes N(^{4}S) et Se(^{3}P) montre que le seul émetteur diatomique possible d'un système doublet est le radical NSe.

L'augmentation du dédoublement de Hund par rapport à la molécule connue NS est en parfait accord avec la théorie qui prévoit la croissance

de l'espacement énergétique du doublet en fonction de la masse moléculaire pour des systèmes identiques ([6]). Dans ces conditions, par analogie avec NO, NS et les radicaux SiCl et GeF isoélectroniques de NSe, le niveau fondamental de cette molécule serait l'état inférieur du système observé. Il s'agit d'un état $X^2\Pi$ (dédoublé en $^2\Pi_{1/2}$ et $^2\Pi_{3/2}$) de configuration électronique :



$$\mathrm{NSe}[\mathrm{KKLL}\,(z\sigma)^2(y\sigma)^2(x\sigma)^2(w\pi)^4(v\pi)^1] \rightarrow X^2\Pi.$$

La constante d'anharmonicité de ce niveau électronique serait $\omega''_e x''_e \sim 6\ \mathrm{cm}^{-1}$ en tenant compte d'une valeur moyenne $\Delta^2 G'' = 12\ \mathrm{cm}^{-1}$ sur les premières progressions verticales des deux sous-systèmes. L'absence d'étude de structure rotationnelle ou de déplacement isotopique ne permet pas de préciser la valeur absolue des niveaux vibrationnels v''. Dans ce cas où celui de rang le plus faible serait $v'' = 0$ on aurait la fréquence $\omega''_e = \Delta G''_{0+1/2} + \Delta^2 G'' \sim 945\ \mathrm{cm}^{-1}$.

Les renseignements donnés par les tableaux I et II sont insuffisants pour évaluer les constantes de vibration de l'état supérieur Y. Toutefois, la différence entre les valeurs $\Delta G'_v$ dans les deux sous-systèmes $Y - X^2\Pi_{1/2}$ et $Y - X^2\Pi_{3/2}$ permet de prévoir que cet état Y appartient au cas *a* de Hund et exclut donc la possibilité d'un état $^2\Sigma$. Y aurait alors l'une des deux configurations : $^2\Pi(^2\Pi_{1/2}$ et $^2\Pi_{3/2})$ ou $^2\Delta(^2\Delta_{3/2}$ et $^2\Delta_{5/2})$.

(1) G. Pannetier, P. Goudmand, O. Dessaux et N. Tavernier, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 91; *J. Chim. Phys. Fr.*, 1964, p. 395.

(2) G. Pannetier, O. Dessaux, I. Arditi et P. Goudmand, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2198.

(3) N. A. Narasimham et K. Srikameswaran, *Nature*, G. B., 197, 1963, p. 370; *Proc. Ind. Acad. Sc.*, A, 51, 1964, p. 227.

(4) J. J. Smith et B. Meyer, *J. Mol. Spectry*, 14, 1964, p. 160.

(5) P. Pascal, *Chimie minérale*, Masson, Paris, XIII, 2e fasc., 1961, p. 1670.

(6) B. Rosen, *Handbuch der Physik*, 27, Springer-Verlag, 1964, Spektroskopie I, p. 313.

(7) G. Herzberg, I. *Spectra of Diatomic molecules*, D. Van Nostrand Company, 1957, chap. VI, p. 315.

(*Laboratoire de Chimie X*, 12, *rue Cuvier, Paris*, 5e.)

PHYSIQUE DES LIQUIDES. — *Induction possible d'une absorption non résonnante dans le spectre des molécules polaires diatomiques en solution liquide.* Note (*) de M. **Louis Galatry**, présentée par M. Alfred Kastler.

On analyse l'influence du champ interne sur les possibilités d'absorption d'une solution liquide de molécules polaires diatomiques XY dans un solvant non polaire. On montre qu'on peut s'attendre, dans ce cas, à voir apparaître une absorption de type non résonnant dû à un transfert d'énergie sur les modes dynamiques collectifs du solvant par l'intermédiaire de la polarisation par orientation des molécules XY dans le champ interne. Ce mécanisme peut également être utilisé pour l'interprétation des formes des bandes de vibration-rotation en solution liquide.

Pour les molécules diatomiques polaires dans l'état électronique $^1\Sigma$, le moment dipolaire μ est constamment perpendiculaire au vecteur fixe moment angulaire J. Il n'y a donc pas de composante constante de μ sur les axes fixes, donc pas de branche Q dans la bande de vibration rotation et l'on peut s'attendre à ne pas observer de spectre non résonnant.

Considérons maintenant une molécule diatomique XY en solution dans un solvant liquide qu'on supposera, pour simplifier, non polaire. La molécule XY est soumise à l'action simultanée d'un grand nombre d'autres molécules et l'on adoptera pour représenter la structure du liquide le modèle cellulaire qui consiste à placer les molécules du solvant ainsi que la molécule XY au voisinage des nœuds d'un réseau cubique à faces centrées. Nous raisonnerons pour l'instant sur la configuration où seule la molécule XY est déplacée, d'une distance r, par rapport au nœud qui lui a été assigné. Il est possible de montrer [1] que, dans la cage ainsi formée, la molécule XY est soumise à un potentiel orientateur nul au centre de la cage et d'autant plus intense qu'elle est proche des parois. La contribution principale à ce potentiel est due au fait que dans la molécule dissymétrique XY, le centre de gravité des charges positives ne coïncide pas avec celui des charges négatives. Il en résulte pour les forces de dispersion un effet d'orientation sensiblement proportionnel à $\cos\theta$ [2]. Ici θ est l'angle entre le rayon vecteur repérant le centre de gravité de la molécule dans la cage et le vecteur moment dipolaire. La somme des potentiels dus aux 12 molécules de solvant qui constituent les plus proches voisins de XY se compose alors d'une partie purement radiale $V_0(r)$ et d'une partie $V_1(r)\cos\theta$ qui ne s'annule qu'au centre même de la cage. Tout se passe donc comme si la molécule polaire était soumise de la part du solvant à un effet Stark dû à un champ d'autant plus intense que la molécule est proche des parois de la cage, le sens du champ étant toujours centrifuge. Le calcul détaillé [1] montre que l'ordre de grandeur de ce

champ est tel que la hauteur de la barrière de potentiel $2 V_1$ qui s'oppose à la rotation est au moins supérieure à l'énergie de rotation du niveau non perturbé le plus peuplé à la température ambiante ($J = 3$ pour HCl) dans 99 % du volume de la cage. La molécule XY doit donc présenter un moment dipolaire induit par orientation $\mu^{(i)}(r)$ dans la majeure partie du volume de la cage. Ce moment dépend de r puisque le potentiel orientateur $V(r)$ en dépend aussi. Or la molécule subit les oscillations de fréquence γ_c dans sa cage, il en résulte que μ^i va varier avec le temps et que cette molécule aura la possibilité d'absorber un rayonnement électromagnétique de fréquence voisine de ν_c. Puisque ν_c n'est relié à aucune fréquence caractérisant la molécule isolée, on a donc apparition d'une absorption non résonnante, induite par le champ interne du liquide.

Pour une solution HCl-CCl_4, en supposant que la molécule HCl effectue dans sa cage de diamètre a, des aller-retour avec la vitesse d'agitation thermique, on a $\nu_c = 1/2a\sqrt{3\,kT/m}$, ce qui conduit pour $T = 300^\circ K$, et $a = 3$ Å [1] à ν_c voisin de 2.10^{12} Hz, soit une longueur d'onde de 150 μ. L'absorption considérée ici se placerait donc dans la même région spectrale que le spectre de rotation pure de la molécule HCl isolée. Néanmoins, puisque la structure du liquide est en réalité moins dense que celle attachée à une structure cellulaire parfaite, le libre parcours moyen a doit être plus élevé que celui utilisé ci-dessus, ce qui correspond à un domaine spectral de fréquences sensiblement plus faibles.

Il est à remarquer enfin que, si l'on suppose, comme cela est fort probable, les interactions de la molécule XY avec les parois de la cage suffisamment intenses pour faire disparaître une faible polarisation par orientation qui aurait été imposée antérieurement à la molécule par un champ électrique extérieur, la quantité ν_c^{-1} correspond au temps de relaxation qu'on introduit d'habitude pour caractériser la fréquence du maximum de l'absorption non résonnante.

Pour distinguer plus clairement l'absorption induite considérée ci-dessus, de l'absorption résonnante (raies de rotation) perturbée par la présence des molécules du solvant, on peut utiliser le modèle quantique suivant. On développera la fonction d'onde Ψ_α repérant la position r de la molécule par rapport au centre de la cage et l'orientation θ, φ de son moment dipolaire par rapport au rayon vecteur r, sous la forme

$$\Psi_\alpha = \sum_{i,j} c_{ij}^\alpha \, \varphi_i(r) \, \psi_j(\theta\varphi;\, r) \qquad (1)$$

Dans (1) les ψ_j sont les fonctions propres de rotation caractérisant la molécule XY soumise, pour r fixe, au potentiel $V_1(r) \cos\theta$ et les $\varphi_i(r)$ sont le jeu complet de fonctions propres attachées à la translation de la molécule dans le potentiel $V_0(r)$. L'absorption d'énergie est proportionnelle

à $|(\Psi_\alpha|\mu|\Psi_\beta)|^2$. Elle fait donc intervenir, d'après (1) des éléments de matrice du type

$$(ij|\mu|i'j') = (\varphi_i\psi_j|\mu|\varphi_{i'}\psi_{j'}) = (\varphi_i(r)|\mu_{jj'}^{(i)}(r)|\varphi_{i'}(r)).$$

En vertu de la présence de $V_1(r)\cos\theta$ dans l'équation propre aux $\psi_j(\theta, \varphi; r)$, l'opérateur $\mu_{jj'}^{(i)}(r)$ dépend de r et est différent de zéro même pour $j = j'$ (moment dipolaire induit). Ceci entraîne que $(ij|\mu|i'j')$ est différent de zéro même pour les transitions qui n'entraînent aucune modification de l'état quantique d'orientation, soit $(ij|\mu'|i'j) \neq 0$, ce qui correspond à l'induction d'un spectre non résonnant. Néanmoins cette induction est bien due à la perturbation du degré de liberté d'orientation car si $V_1 = 0$, la règle de sélection redevient $\Delta j = \Delta J \neq 0$ et l'élément de matrice ci-dessus est nul. Considérons par ailleurs les éléments de matrice $(ij|\mu'|i'j')$ où les indices j et j' se rapportent à des états qui, pour $V_1 \to 0$, tendent vers des états non perturbés tels que $\Delta J = \pm 1$. La contribution au spectre due à ces éléments de matrice représente la perturbation du spectre de rotation (résonnant) et l'on doit lui ajouter, pour obtenir le spectre effectif, les contributions dues aux éléments de matrice $(ij|\mu|i'j)$ considérés plus haut. Il semble important de remarquer que le modèle ci-dessus constitue le modèle le plus simple faisant ressortir le passage d'énergie depuis l'onde électromagnétique jusque sur un degré de mouvement collectif du fluide, en utilisant la perturbation d'un degré de liberté interne; ce dernier ne bénéficie lui-même d'aucun gain d'énergie mais sa présence est néanmoins indispensable au processus envisagé. On peut en effet considérer que les fonctions $\varphi_i(r)$ représentent en fait une oscillation du centre de gravité de la molécule XY par rapport au centre de gravité de la cage, oscillation caractérisée par une masse réduite faisant intervenir la masse de la molécule XY et une masse « effective » de la cage; cette dernière masse est elle-même fonction des propriétés locales de compressibilité du milieu et du rayon d'action maximal des interactions moléculaires. Il est certain de plus que, la cage n'étant pas indéformable, on devrait introduire des ψ_i représentant des modes collectifs plus complexes de la molécule XY et des molécules qui l'entourent. Bien qu'on n'ait insisté ici que sur le domaine non résonnant, il est permis aussi de voir dans le processus décrit ci-dessus un des facteurs qui conditionne la forme des bandes de vibration-rotation des molécules XY en solution.

L'effet ainsi suggéré rappelle celui mis en évidence par Birnbaum ([3]) dans le spectre des mélanges gazeux contenant ClH. Il est l'analogue, pour la polarisation par orientation, de l'effet d'absorption par polarisation électronique au moment des chocs mis en évidence dans les mélanges de gaz rares ([4]). Il est enfin à rapprocher de l'apparition d'une absorption à l'endroit de la branche Q interdite dans les spectres de vibration-rotation des molécules XY en solution gazeuse comprimée ([5]). Des études expéri-

mentales relatives à l'effet suggéré ici pour les solutions liquides sont actuellement en cours [6].

(*) Séance du 15 février 1965.

(1) J. F. Le Men, D. Pierre et L. Galatry (à paraître).

(2) R. Herman, *Thèse*, Yale University, New Haven, Conn., 1963.

(3) G. Birnbaum et A. A. Maryott, *Line Shapes in microwave spectra of Gases* (*Research, Report Hughes Research Laboratories*, déc. 1961).

(4) Z. J. Kiss et H. L. Welsh, *Phys. Rev. Lett.*, 2, 1959, p. 166.

(5) R. Coulon, L. Galatry, B. Oksengorn, S. Robin et B. Vodar, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 641.

(6) J. Le Bot, Communication personnelle.

(*Faculté des Sciences, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Résistivité du fer pur et du fer dopé, bombardés aux électrons à* 20°K. Note (*) de Mme COLETTE MINIER-CASSAYRE, transmise par M. Louis Néel.

L'étude comparative du fer bombardé à basse température par des électrons et des neutrons permet un essai d'interprétation du recuit des défauts créés. L'effet d'addition d'atomes étrangers est aussi étudié.

Après bombardement du fer pur à 20°K par des électrons d'énergie 2,9 MeV nous avons effectué des recuits isochrones de 15 mn de 5 en 5° (*fig.* 1). Nous avons également fait varier l'énergie des électrons incidents entre 1,25 et 2,9 MeV. Nous observons la présence de quatre stades de recuit principaux qui correspondent en général aux stades de recuits présents après bombardement neutronique [(1), (2)].

Le tableau I donne la contribution au recuit total de chacun des stades dans le cas d'une irradiation neutronique de flux 8.10^{17} neutrons/cm^2 et dans le cas de bombardement par des électrons d'énergie 2,9, 1,4 et 1,25 MeV.

Nous proposons le modèle suivant pour expliquer ces phénomènes ainsi que ceux précédemment observés par diverses méthodes [(3), (4)].

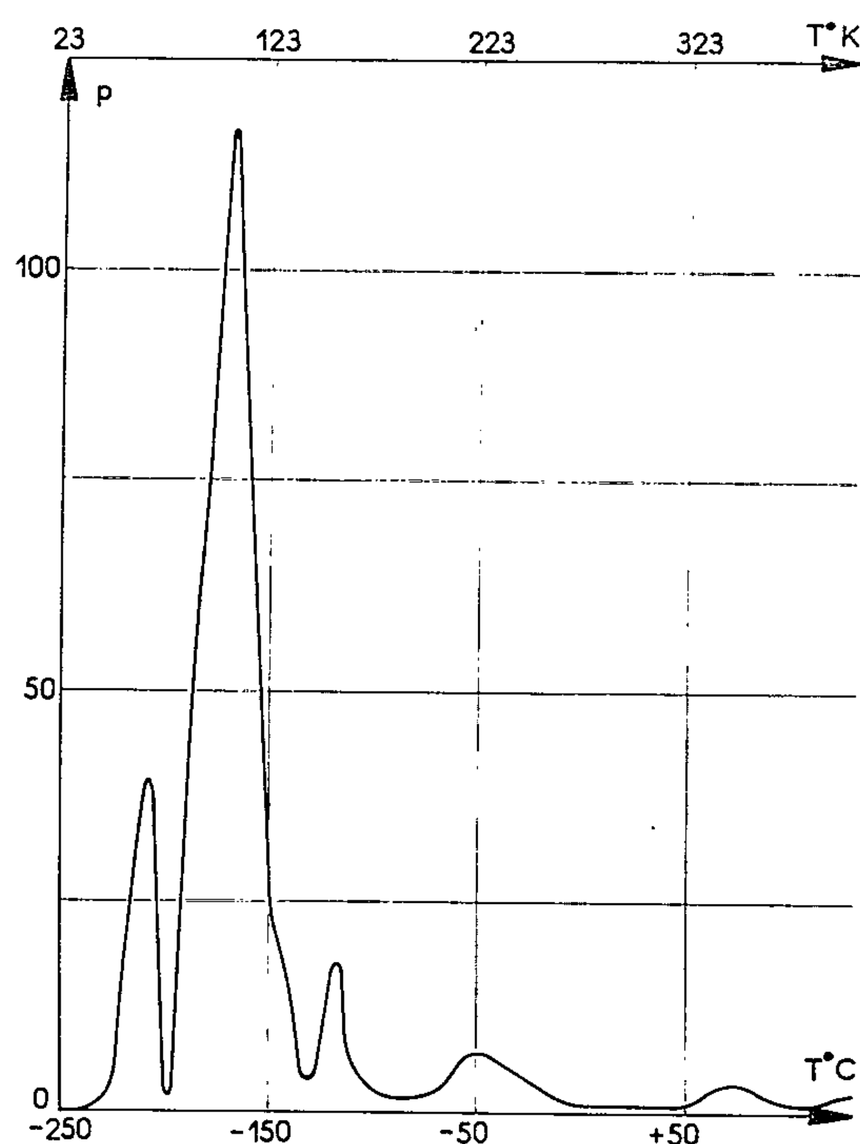


Fig. 1. — Pente de la courbe de revenu isochrone du fer pur bombardé par des électrons d'énergie 2,9 MeV.

TABLEAU I.

Stades de recuit.

Bombardement.	I_A (—240°C, —198°C).	I_B (—198°C, —136°C).	II_A (—136°C, —104°C).	$II_{B,C,D}$ (—104°C, 0°C).
Neutronique	0,02	0,41	0,15	0,29
Électronique (E = 2,9 MeV)	0,11	0,72	0,06	0,06
» (E = 1,4 MeV)	0,16	0,70	0,03	0,05
» (E = 1,25 MeV)	0,18	0,68	0,02	0,07

Le stade I_A correspondrait à la guérison des paires proches lacune-interstitiel. Il y a très peu de telles paires créées par irradiation neutronique, il y en a beaucoup plus par bombardement électronique : d'autant plus que l'énergie des électrons est plus faible.

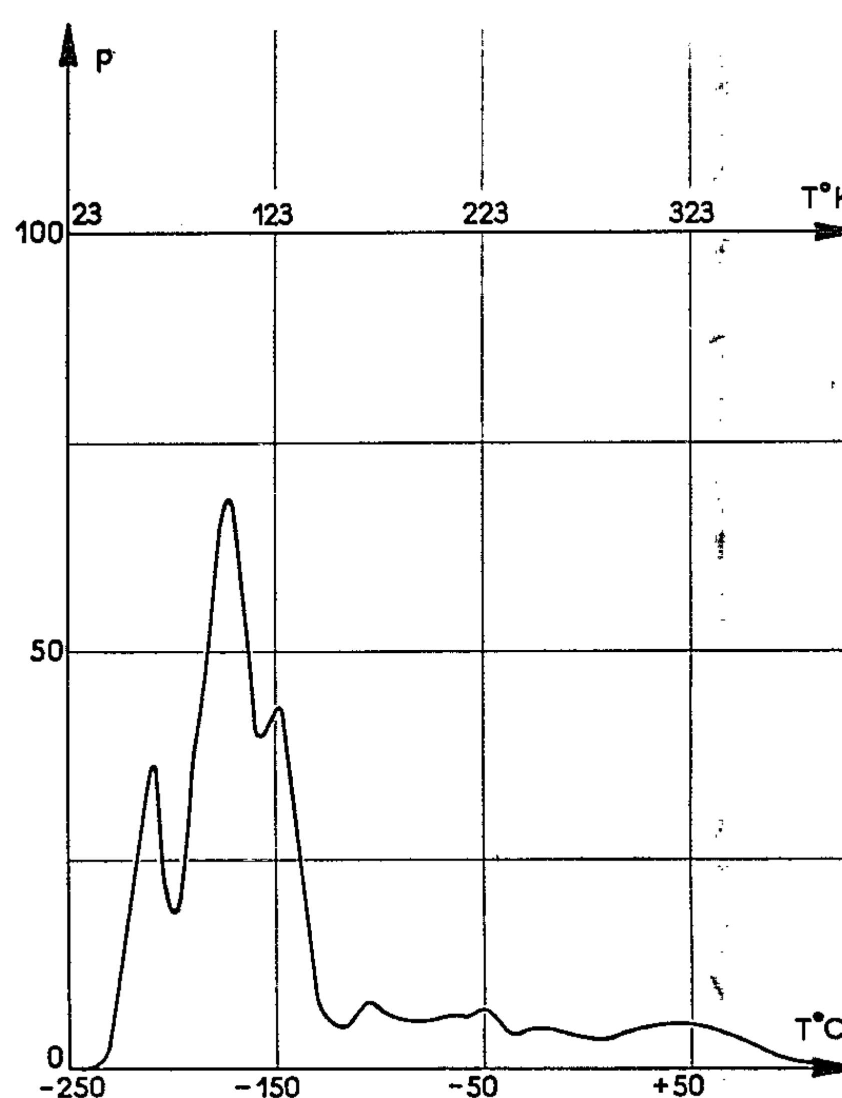


Fig. 2. — Pente de la courbe de revenu isochrone du fer contenant 0,74 % de nickel, bombardé par des électrons d'énergie 2,9 MeV.

Le stade I_B correspondrait à la guérison des interstitiels et des lacunes sans corrélation; les défauts créés par bombardement électronique sont moins complexes que ceux créés par bombardement neutronique, ce qui explique que ce stade de recuit soit plus important dans le cas du bombardement électronique.

Les stades suivants au contraire sont moins importants dans le cas du bombardement électronique.

Le stade II_A est caractéristique d'un défaut dont le seuil énergétique de création serait supérieur à celui d'un interstitiel; l'énergie minimale

des électrons pouvant créer ce défaut est de l'ordre de 1 MeV alors qu'elle n'est que de 0,5 MeV pour la création d'interstitiels (5).

Nous avions envisagé précédemment le crowdion situé dans les directions denses du cristal, pour ce stade de recuit. Or, d'après des calculs théoriques récents (6), l'énergie seuil de déplacement dans la direction [111] serait double de celle pour [100]. Si l'on suppose que les collisions [111] favorisent la formation de crowdion, on peut en tirer une interprétation de la dépendance en énergie du stade II_A.

Le stade II_B était attribué à la guérison des diinterstitiels dont la plupart étaient formés pendant l'irradiation neutronique. Il est normal que par irradiation électronique on crée beaucoup moins de diinterstitiels.

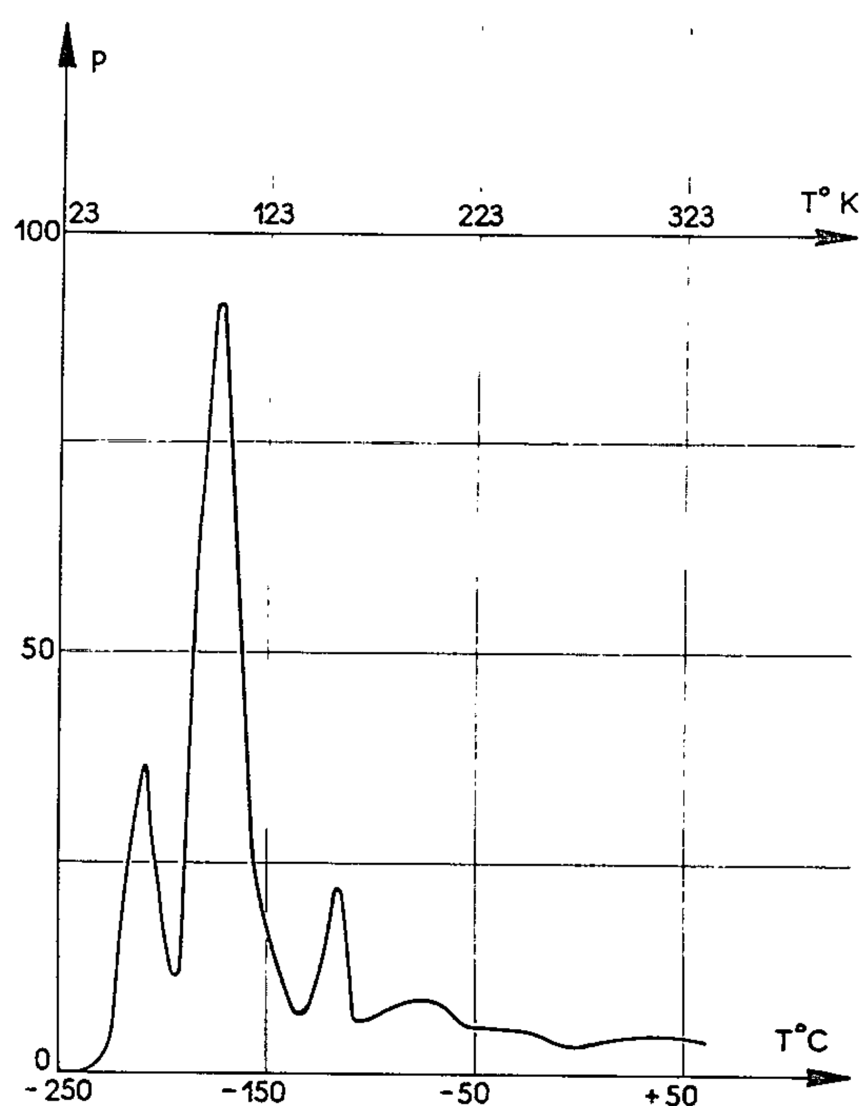


Fig. 3. — Pente de la courbe de revenu isochrone du fer contenant 0,18 % de silicium, bombardé par des électrons d'énergie 2,9 MeV.

Pour essayer d'appuyer ce modèle nous avons effectué des expériences de recuits isothermes pour les deux premiers stades. Un recuit isotherme effectué à — 210°C nous conduit à une cinétique de guérison du premier ordre, c'est bien ce qu'on attend d'une recombinaison de paires proches lacune-interstitiel. Nous estimons grossièrement l'énergie d'activation à 0,19 eV.

Un recuit isotherme effectué à — 170°C nous conduit à une cinétique de guérison qui est sensiblement du second ordre comme dans le cas du bombardement neutronique. L'énergie d'activation du processus de recuit est 0,25 ± 0,03 eV dans les deux cas. Cette cinétique peut rendre compte de la recombinaison de lacunes et d'interstitiels sans corrélation.

Nous avons également bombardé par des électrons d'énergie 2,9 MeV, du fer contenant certaines impuretés. Les figures 2, 3 et 4 donnent les résultats obtenus pour le nickel, le silicium et l'antimoine. Le stade I_A n'est affecté par la présence d'aucune de ces impuretés. Il représente toujours 11 % du recuit total. C'est bien le comportement qu'on peut attendre d'une recombinaison de paires proches de lacunes et d'interstitiels. Le stade I_B est diminué par la présence des impuretés, ce phénomène est dû au piégeage des interstitiels par ces impuretés.

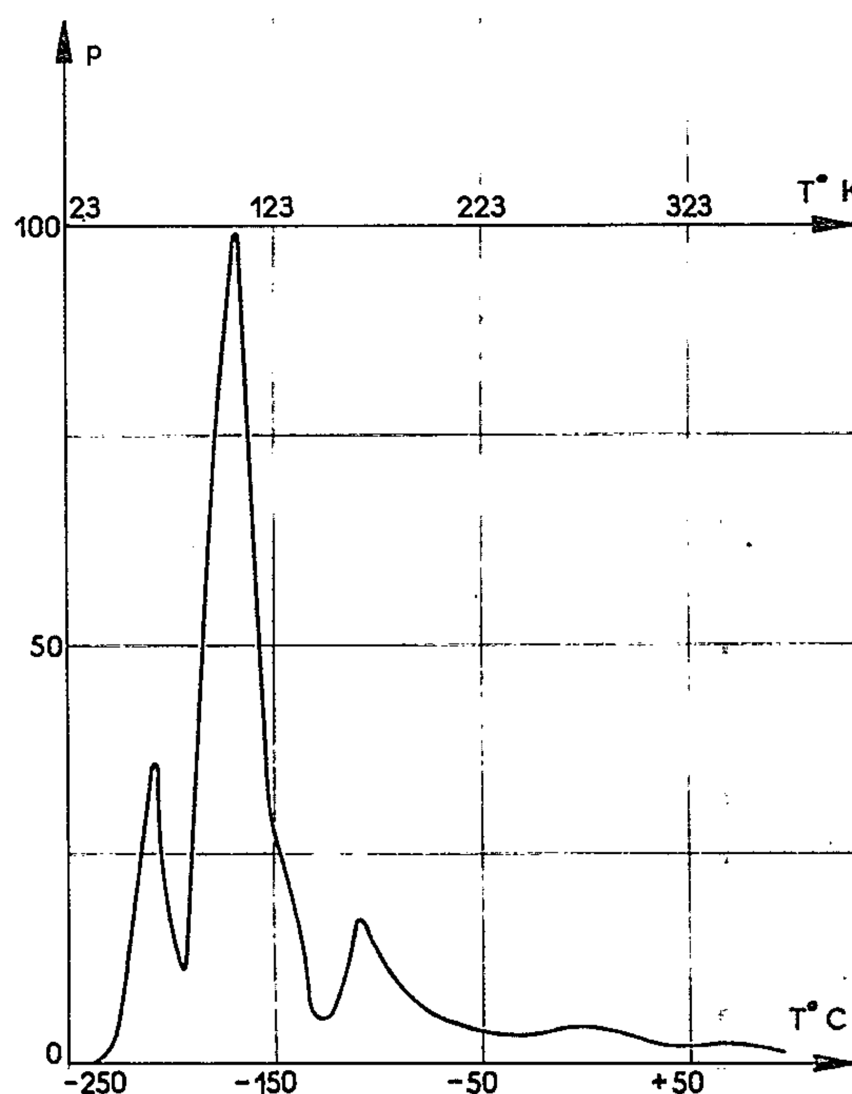


Fig. 4. — Pente de la courbe de revenu isochrone du fer contenant 0,14 % d'antimoine, bombardé par des électrons d'énergie 2,9 MeV.

Dans le cas du nickel nous voyons apparaître un stade supplémentaire I_C vers — 155°C comme dans le cas du bombardement neutronique (1). Nous l'attribuons toujours à la guérison des interstitiels piégés par les atomes de nickel. Les stades II sont trop peu importants pour que nous puissions nettement mettre en évidence l'influence des impuretés.

(*) Séance du 25 janvier 1965.

(1) C. MINIER-CASSAYRE et D. DAUTREPPE, *Comptes rendus*, 251, 1963, p. 2368.
(2) C. MINIER-CASSAYRE, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 541.
(3) P. MOSER et D. DAUTREPPE, *J. Phys. Rad.*, 24, 1963, p. 516.
(4) E. BONJOUR et P. MOSER, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1256.
(5) P. LUCASSON et R. WALKER, *Phys. Rev.*, 127, n° 2, 1962, p. 485.
(6) C. ERGINSOY, G. H. VINEYARD et A. ENGLERT, *Phys. Rev.*, 133, n° 2, 1964, p. 595.

(*Laboratoire de Physique du Centre d'Études nucléaires*, B. P. n° 269, *Grenoble, Isère*.)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Morphodromes de* NaCl *et adsorption des ions dipolaires du glycocolle sur les faces* (110) *de* NaCl. Note (*) de MM. **Marcel Redouté, Roland Boistelle** et **Raymond Kern**, transmise par M. Louis Royer.

Le glycocolle provoque l'apparition de la forme {110} sur le faciès des cristaux de NaCl en solution aqueuse. On représente, dans un morphodrome, les domaines de stabilité des formes de croissance {111}, {110} et {100}. On montre de manière quantitative que ce sont les ions dipolaires $NH_3^+—CH_2—COO^-$ qui sont responsables du changement de faciès {100} → {110}.

Dans trois Notes précédentes [(1), (2), (3)], nous avons étudié systématiquement l'influence spécifique de substances étrangères sur le faciès des cristaux de NaCl croissant en solution aqueuse. Les résultats ont pu être représentés dans des diagrammes appelés morphodromes dans lesquels chaque forme de croissance de NaCl possède un domaine d'existence défini par les deux paramètres β et x (β sursaturation de la solution, x concentration en substance étrangère).

L'exemple du glycocolle est bien connu par le fait que cette substance, ajoutée à NaCl, produit les formes {110} du dodécaèdre rhomboïdal [(4), (5)].

Nous donnons ici les résultats d'une étude détaillée des formes de croissance de NaCl en présence de glycocolle. La méthode d'établissement du morphodrome, a été décrite antérieurement (6) mais ici, elle a nécessité la détermination préalable du diagramme de solubilité NaCl-glycocolle-H_2O.

La figure 1 représente des points expérimentaux dont chacun est caractérisé d'une part par un symbole indiquant la forme de croissance observée, d'autre part par ses coordonnées x et β, respectivement la concentration x en glycocolle et le degré de sursaturation en NaCl ($\beta = c/c_s$, c concentration actuelle en NaCl, c_s concentration de saturation de NaCl).

Le pH de ces solutions est resté constant égal à 5,7. On délimite parfaitement les domaines d'existence des formes de croissance {100}, {111}, {110} et la combinaison {100}-{110}. On note que pour la concentration $x = 0$, les formes de croissance sont respectivement {100}, si $\beta < 1{,}23$ et {111}, si $\beta > 1{,}23$ (6).

Fenimore et Thrailkill (4) ont fait remarquer qualitativement que la production de la forme {110} pour le glycocolle est très sensible au pH de la solution. Une étude systématique a été faite en se fixant une concentration de glycocolle de $x = 150$ g par litre de solution et en établissant le morphodrome (β, pH). Le pH des solutions a été ajusté par des additions de HCl ou de NaOH. La figure 2 donne les résultats avec les mêmes symboles que ceux de la figure 1. Les courbes représentent les valeurs de (β, pH), pour lesquelles les vitesses de croissance des faces (100) et (110)

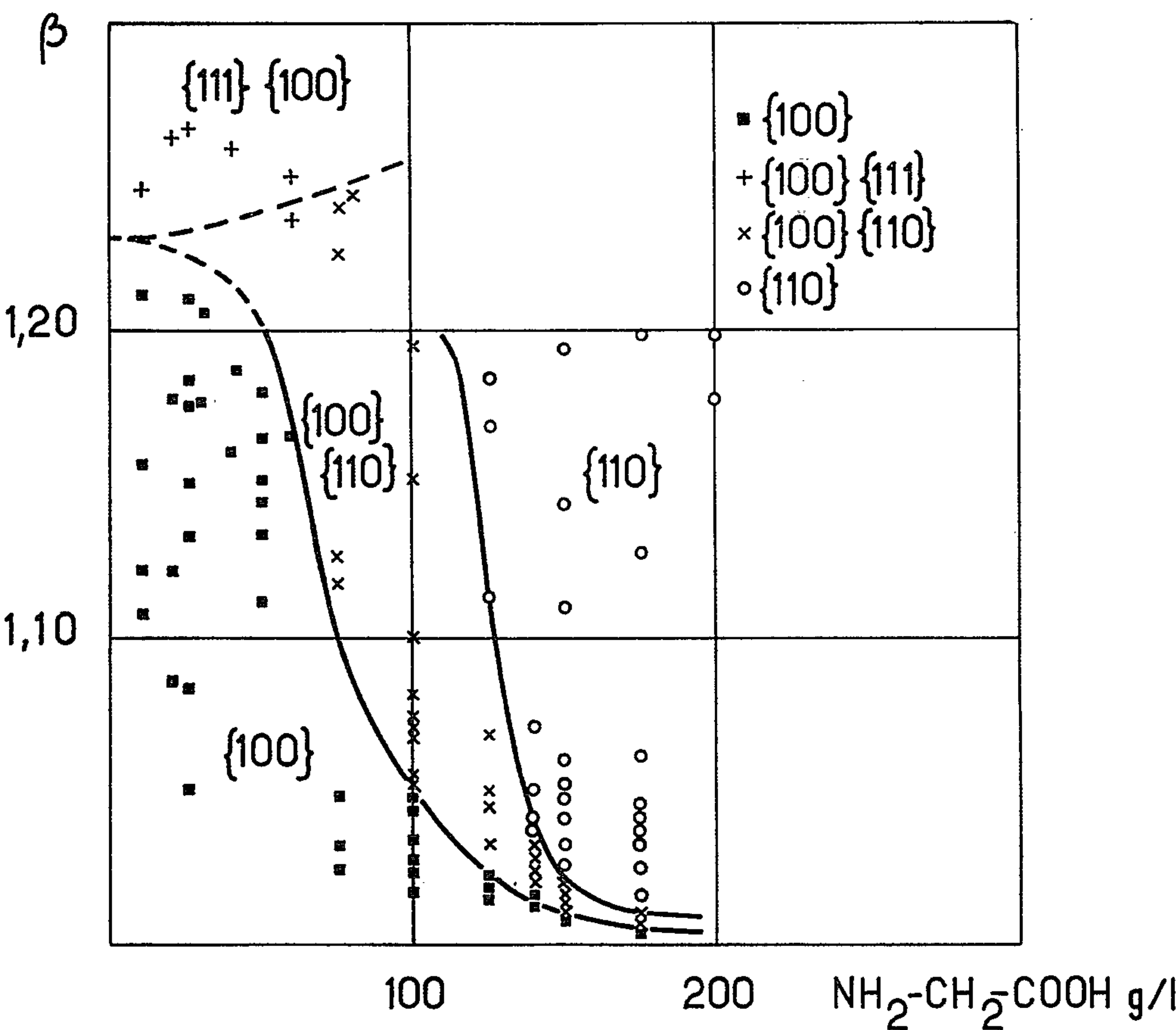

β
{111} {100}
1,20
1,10
{100}
{110}
{100}
{110}
■ {100}
+ {100} {111}
× {100} {110}
○ {110}
100
200
NH2-CH2-COOH g/l

Fig. 1.

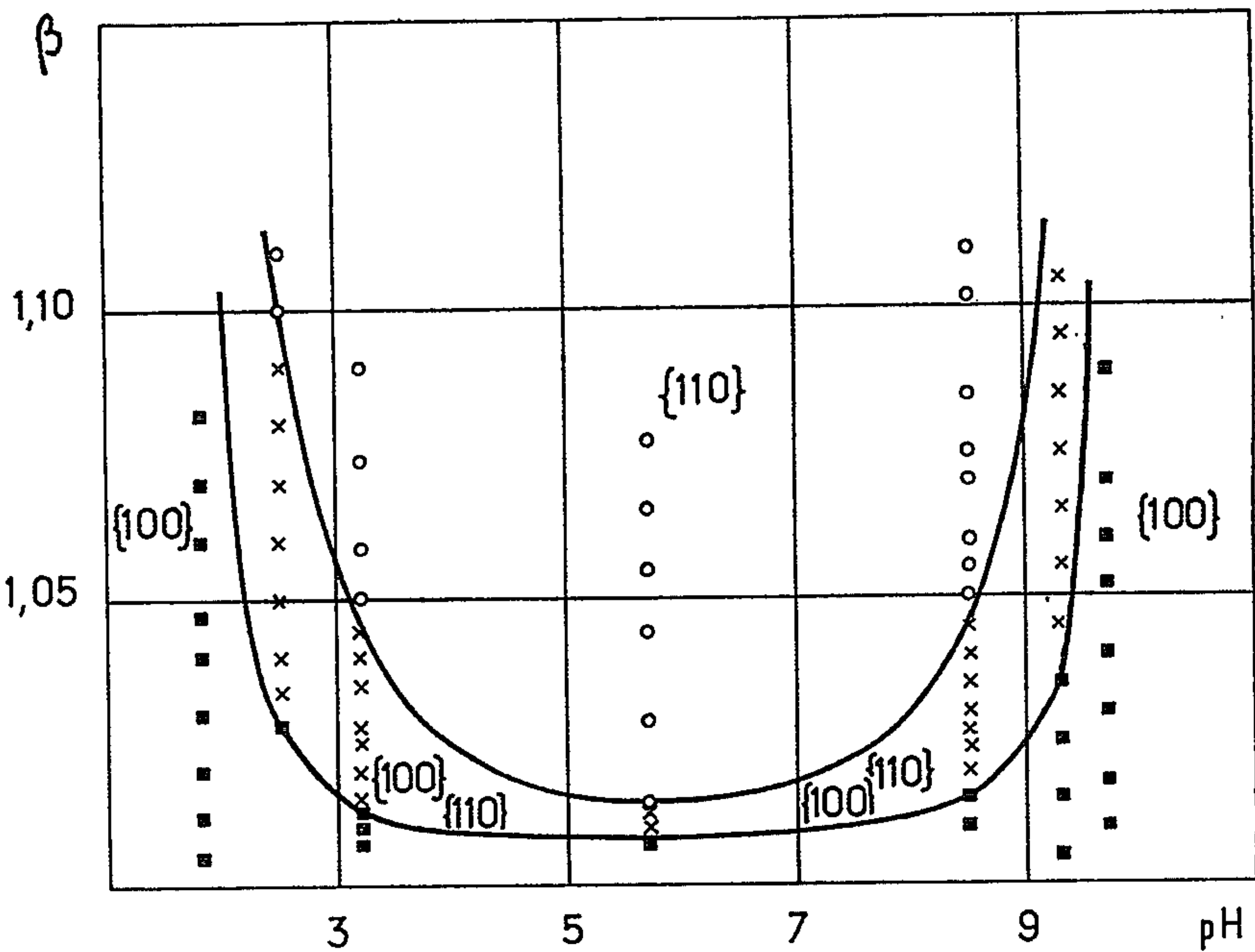
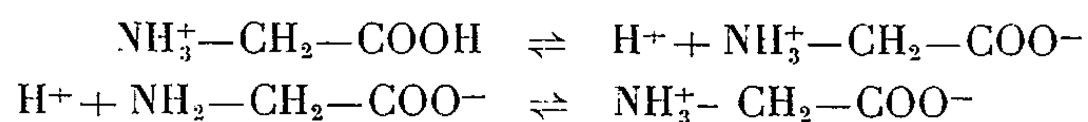

β
1,10
1,05
{100}
{110}
{100}
{110}
{100}
{110}
{100}
3
5
7
9
pH

Fig. 2.

ont respectivement les valeurs $V_{100}/V_{110} = \sqrt{2}/2$ et $V_{100}/V_{110} = \sqrt{2}$. Ces courbes présentent un minimum pour $5 < pH < 7$.

Le résultat précédent montre que l'espèce responsable du changement de forme $\{100\} \rightarrow \{110\}$ est l'ion dipolaire $NH_3^+-CH_2-COO^-$. En effet le calcul des équilibres



pour une solution de glycocolle montre que le point isoélectrique est situé à $pH = 5,7$. La concentration en ions dipolaires $NH_3^+-CH_2-COO^-$ est donc maximale en ce point et les concentrations en ions monopolaires sont minimales. Les raisons cristallochimiques de l'adsorption préférentielle des ions dipolaires sur la face (110) ont été données par (4) et (5).

Des mesures d'adsorption de glycocolle sur (100) et (110) de NaCl ont été faites par Hille et Jentsch (7) et (8). Les isothermes montrent des degrés de recouvrement croissant avec la teneur x en glycocolle. Le pH n'a pas été précisé par ces auteurs, mais il est probable qu'il était égal au pH naturel d'une solution de NaCl et de glycocolle. Quelques points resteraient à préciser.

(*) Séance du 15 février 1965.

(1) R. Kern et M. Tillman, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 942.

(2) M. Bienfait, R. Boistelle et R. Kern, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2189.

(3) M. Bienfait, R. Boistelle et R. Kern, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 880.

(4) C. Fenimore et A. Thrailkill, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 2714.

(5) H. Seifert, *Z. Electrochem.*, 54, n° 4, 1952, p. 330.

(6) R. Kern, *Bull. Soc. fr. Min. Crist.*, 76, 1953, p. 356.

(7) M. Hille et Ch. Jentsch, *Z. Krist.*, 118, 1963, p. 283; 120, 1964, p. 323.

(8) M. Hille, Ch. Jentsch et I. N. Stranski, *Z. Naturf.*, 19 *a*, 1964, p. 133.

(*Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie,
Faculté des Sciences, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Paramètres du champ cristallin des chlorures doubles de cobalt et de césium.* Note (*) de Mme **Nicole Pelletier-Allard**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les spectres infrarouge et visible de monocristaux de $CoCs_3Cl_5$ et $CoCs_2Cl_4$ ont permis d'évaluer l'intensité de la composante cubique du champ cristallin et de déterminer les paramètres de Racah.

Dans les chlorures doubles de cobalt et de césium, l'ion cobalt se place dans un site tétraédrique. Le sel pentahalogéné $CoCs_3Cl_5$ est quadratique; sa structure a été étudiée aux rayons X, par Powell et Wells en 1935 ([1]), et plus récemment par Figgis, Gerloch et Mason ([2]). Le sel tétrahalogéné est orthorhombique ([3]). Pour ces deux sels, l'ion Co^{2+} se trouve au centre de tétraèdres d'ions Cl^-. La figure représente la décomposition des termes de l'ion libre Co^{2+} (configuration d^7) dans un champ cristallin tétraédrique de symétrie T, en l'absence de couplage spin-orbite (cette décomposition est identique à celle des termes de la configuration d^3 dans un champ cristallin cubique de symétrie 0).

Les spectres d'absorption optique des deux sels [([4]), ([5]), ([6])] présentent de grandes analogies. Ils sont principalement constitués :

1° d'une bande extrêmement large ($\sim 2\,500\ cm^{-1}$) dans le rouge, et très intense;

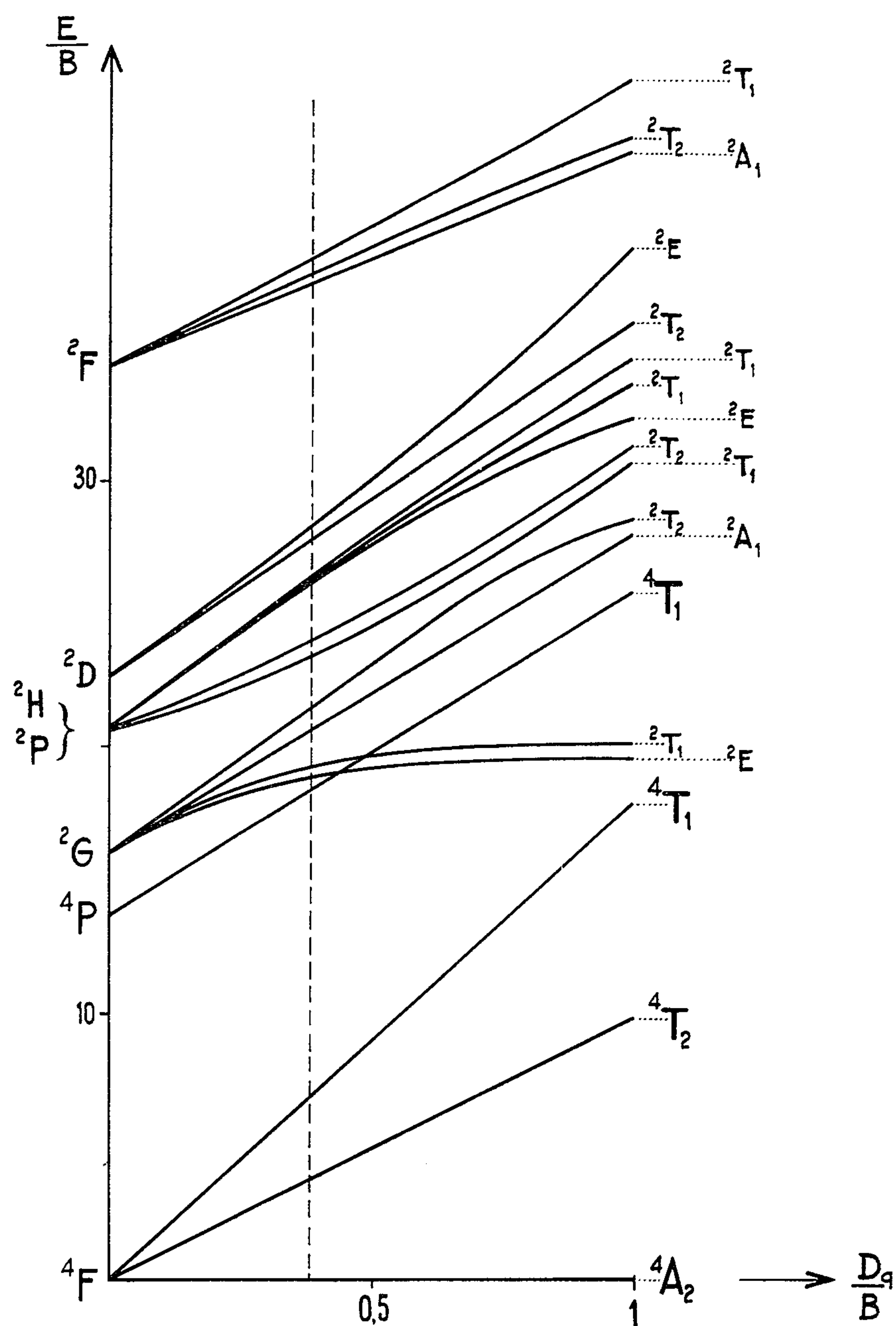
2° d'une série de bandes beaucoup moins intenses et très structurées.

Dans la bande rouge, aucune structure n'apparaît nettement, même dans le cas favorable de poses spectrographiques longues à basse température. Dans les bandes moins intenses, la complexité de la structure empêche des attributions de niveaux *a priori*, et nécessite une étude théorique complète. Celle-ci exige la connaissance, d'une part des paramètres du champ cristallin, en particulier de l'intensité de la composante cubique qui présente l'effet le plus important, d'autre part des paramètres de Racah, qui sont en rapport avec l'interaction coulombienne entre les électrons des couches non saturées de l'ion Co^{2+}. Afin de les déterminer, nous avons étudié le problème plus simple que constitue l'absorption dans la région infrarouge, et avons fait quelques hypothèses concernant la région du visible.

En 1937 Dreisch et Trommer ([7]) avaient trouvé, en étudiant à la température ordinaire, entre 0,6 et 2,1 μ, des solutions de chlorure de cobalt dans l'acide chlorhydrique concentré (dans lesquelles se retrouve l'ion complexe $CoCl_4^=$), deux bandes à 6 350 et 5 525 cm^{-1}. Avec de la poudre de $CoCs_3Cl_5$, Cotton et Goodgame d'une part ([8]), Holm et Cotton

d'autre part ([9]), ont observé une bande à 5 580 cm^{-1} et une bande vers 3 000-3 500 cm^{-1}.

Ferguson ([6]) étudie les cristaux mixtes Zn(Co) Cs_2Cl_4 et trouve, à 20°K, une bande très structurée entre 4 850 et 7 000 cm^{-1}.



Nous avons fait les spectres infrarouges de monocristaux non dilués de $CoCs_3Cl_5$ et $CoCs_2Cl_4$. Leur nature fragile et très hygroscopique n'a pas permis de tailler des lames d'épaisseur inférieure à 0,4 mm, ce qui a empêché la détermination des valeurs absolues des coefficients d'absorption,

étant donnée la faible transparence des cristaux dans la région étudiée.

Les domaines suivants ont été explorés :

— 1-2,5 μ avec un spectromètre Cary 14. Les expériences ont été réalisées à la C. G. E. Marcoussis, à 300 et 100°K;

— 2,5-5 μ avec un spectromètre Beckman, à la température ordinaire. Les deux sels présentent une bande très intense vers 5 400 cm^{-1}, et une autre beaucoup plus faible vers 3100 cm^{-1}. Leur largeur moyenne est 2 500 cm^{-1}.

La figure représentant la répartition des niveaux d'énergie montre qu'on peut sans ambiguïté attribuer ces deux bandes respectivement aux transitions :

$$({}^4F)^4A_2 \to ({}^4F)^4T_1 \quad \text{et} \quad ({}^4F)^4A_2 \to ({}^4F)^4T_2.$$

Cette dernière transition est interdite par les règles de sélection en champ cubique, ce dont rend compte la faible intensité de la bande correspondante dans un champ de symétrie inférieure.

Pour représenter l'intensité de la composante cubique du champ cristallin, nous avons choisi le paramètre Dq défini par Tanabe et Sugano (10) au moyen de la relation $W(d, e) - W(d, f_2) = 10\,Dq$, qui représente la différence d'énergie d'un électron d entre les états e et f_2, égale ici à la différence d'énergie entre les niveaux $({}^4F)^4T_2$ et $({}^4F)^4A_2$. Nous pouvons aussi atteindre sa valeur au moyen de l'énergie du niveau $({}^4F)^4T_1$ égale à 18 Dq.

Les résultats de l'absorption infrarouge nous permettent donc d'attribuer au paramètre cherché la valeur $Dq = 300 \pm 20\ cm^{-1}$.

Les trois paramètres A, B et C, combinaisons linéaires des trois intégrales de Slater F_0, F_2 et F_4, ont été introduits par Racah (11) pour représenter de façon simple les termes d'une configuration. Ils permettent de mettre les énergies des niveaux les plus bas de d^7 sous la forme

$$
\begin{aligned}
{}^4F &= 21A - 43B + 14C,\\
{}^4P &= 21A - 28B + 14C,\\
{}^2G &= 21A - 39B + 17C.
\end{aligned}
$$

La bande 15 300 cm^{-1}, intense et large (∼2 500 cm^{-1}) est très semblable à la bande infrarouge correspondant à $({}^4F)^4A_2 \to ({}^4F)^4T_1$. Il paraît donc logique de l'attribuer à la transition $({}^4F)^4A_2 \to ({}^4P)^4T_1$, et d'attribuer la bande beaucoup plus faible et très structurée, qui se trouve vers 17 700 cm^{-1} à la transition entre niveaux de spins différents allant du niveau de base $({}^4F)^4A_2$ aux niveaux issus de ${}^2G$. Avec ces hypothèses, et sachant qu'un calcul au premier ordre indique une différence d'énergie entre les niveaux $({}^4F)^4A_2$ et $({}^4P)^4T_1$ égale à $15B + 12\,Dq$, nous obtenons les valeurs moyennes des paramètres pour les deux sels

$$B = 780\ cm^{-1}, \qquad C = 3\,680\ cm^{-1}.$$

Cette dernière valeur, bien qu'approximative, détermine $C/B = 4,7$, rapport raisonnable puisque voisin de celui qu'on observe pour l'ion gazeux.

Deux autres paramètres sont nécessaires à l'interprétation fine des spectres étudiés. Ce sont la constante de couplage spin-orbite et l'intensité de la composante axiale du champ cristallin. Malheureusement les absorptions dans le rouge et l'infrarouge sont trop intenses, donc les structures des bandes pas assez apparentes, et les niveaux de la région visible apparaissent trop mélangés, pour qu'une détermination directe de ces paramètres soit possible. Le spectre ultraviolet, par contre, dont l'étude est en cours, en laisse espérer une détermination plus facile, les niveaux étant issus du doublet ^2F relativement isolé.

Notons cependant, qu'en ce qui concerne la constante λ de couplage spin-orbite, la connaissance du facteur de séparation spectroscopique du niveau de base, lorsque le champ magnétique est parallèle à l'axe, permet de déterminer avec une bonne précision la valeur du rapport λ/Dq ([12]). Pour $CoCs_3Cl_5$ il vaut $-0,45$, ce qui donne $\lambda = -135 \pm 15\ cm^{-1}$.

En conclusion, nous voyons que les paramètres que nous avons pu déterminer, et qui représentent les perturbations les plus importantes apportées par le champ cristallin cubique au comportement de l'ion gazeux, sont les mêmes pour les deux sels étudiés. Ce comportement dépend essentiellement du site dans lequel se trouve l'ion considéré. Ces résultats semblent donc confirmer les dernières études de structure ([2]), selon lesquelles les tétraèdres $CoCl_4^{=}$ sont à peu près identiques dans $CoCs_3Cl_5$ et $CoCs_2Cl_4$, l'individualité des deux sels étant due à la symétrie du cristal, c'est-à-dire aux interactions avec les ions extérieurs aux tétraèdres.

(*) Séance du 15 février 1965.

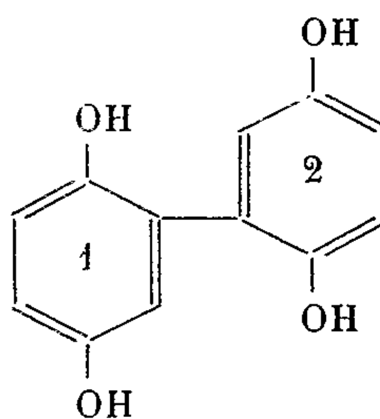
([1]) H. M. Powell et A. F. Wells, *J. Chem. Soc.*, London, 1935, p. 359.
([2]) B. N. Figgis, M. Gerloch et R. Mason, *Acta Cryst.*, 17, 1964, p. 506.
([3]) M. A. Poraï-Koshitz, *Kristallografiya*, 1, 1956, p. 291.
([4]) M. L. Schultz et E. F. Lilek, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 2748.
([5]) N. Allard, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3970.
([6]) J. Ferguson, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 116.
([7]) T. Dreisch et W. Trommer, *Z. Phys. Chem.* (Leipzig), B, 37, 1937, p. 37.
([8]) F. A. Cotton, D. M. L. Goodgame et M. Goodgame, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 469.
([9]) R. H. Holm et F. A. Cotton, *J. Chem. Phys.*, 32, 1960, p. 1168.
([10]) Y. Tanabe et S. Sugano, *J. Phys. Soc. Japan*, 9, 1954, p. 753.
([11]) G. Racah, *Phys. Rev.*, 62, 1942, p. 438.
([12]) S. Feneuille et N. Pelletier-Allard, *J. Phys. Rad.*, 1965 (sous presse).

(*Laboratoire Aimé Cotton, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Étude d'une structure hyperfine hautement résolue.* Note (*) de M. **Patrick Ackermann**, Mlle **Ginette Berthet** et M. **Henri Robert**, transmise par M. Louis Néel.

Analyse du spectre de résonance paramagnétique électronique de l'ion radicalique formé au cours de l'oxydation de la dihydroquinone, en milieu basique.

En solution alcoolique et en présence d'une base, la dihydroquinone, comme l'hydroquinone, s'oxyde en passant par un stade radicalique.



Nous avons mesuré le facteur de décomposition spectroscopique du radical formé : $g = 2{,}00545 \pm 0{,}00003$ et nous avons enregistré ses spectres de résonance paramagnétique électronique, obtenus dans des conditions expérimentales déterminées, au moyen d'un spectrographe haute résolution fonctionnant dans la bande des 3 cm, construit au laboratoire.

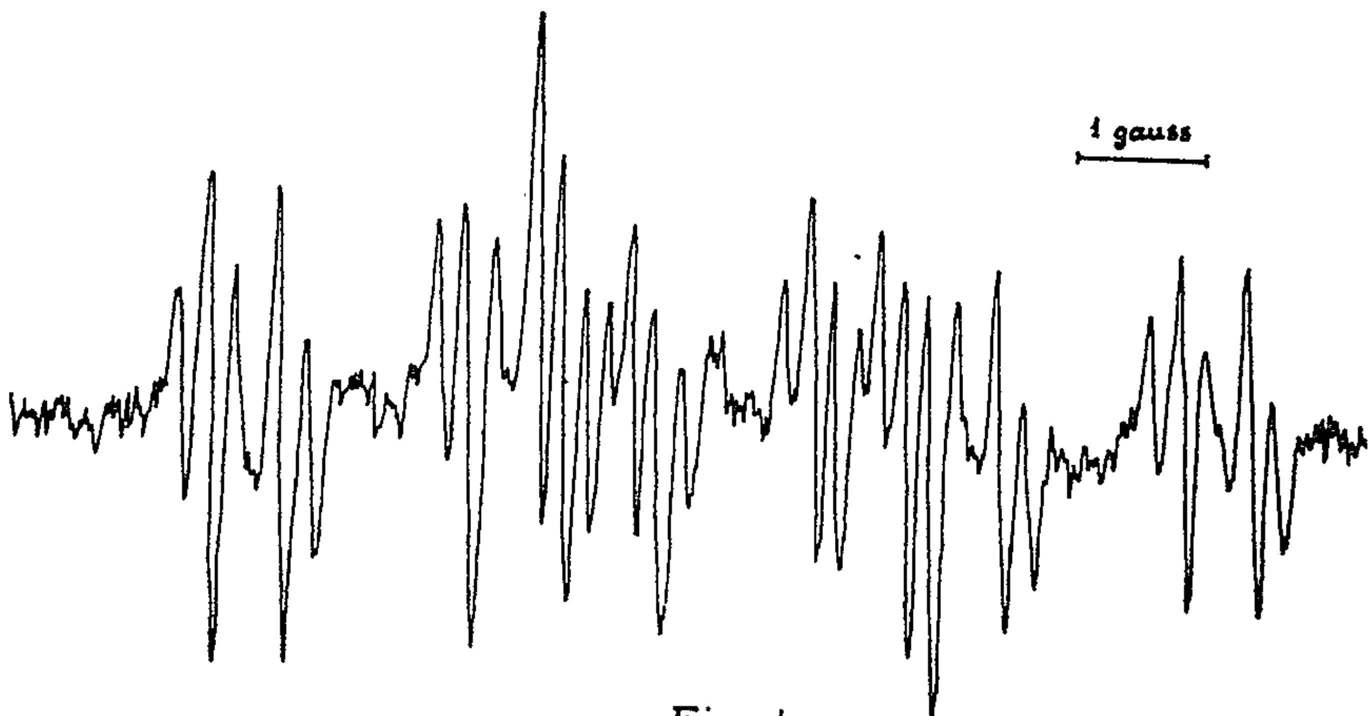
Les spectres obtenus par oxydation de la dihydroquinone en présence de baryte ou de chaux sont identiques. La figure 1 est l'enregistrement de la dérivée d'un tel spectre d'absorption. Nous l'interprétons en admettant que l'électron non apparié reste fortement quoique inégalement couplé aux trois protons du cycle 1 et qu'il apparaît un couplage plus faible avec les trois protons du cycle 2, deux d'entre eux étant équivalents.

Nous avons déterminé expérimentalement les constantes de couplage suivantes :

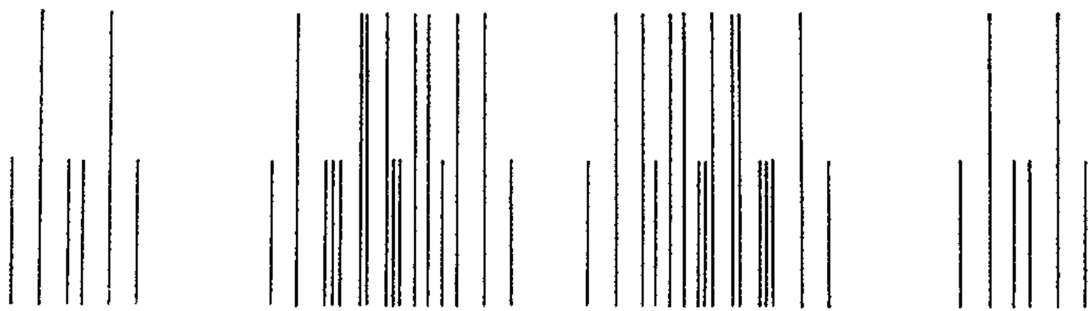
Protons du cycle 1.	Protons du cycle 2.
2,81 ± 0,01 gauss	0,52 ± 0,01 gauss
2,40 ± 0,01 »	0,21 ± 0,01 »
1,93 ± 0,01 »	0,21 ± 0,01 »

A partir du schéma de décomposition hyperfine, que représente la figure 2 et en admettant de plus pour les raies d'absorption une forme lorentzienne et la largeur de raie expérimentale, nous pouvons tracer le spectre théorique (*fig.* 3) qui est en bon accord avec le spectre obtenu expérimentalement.

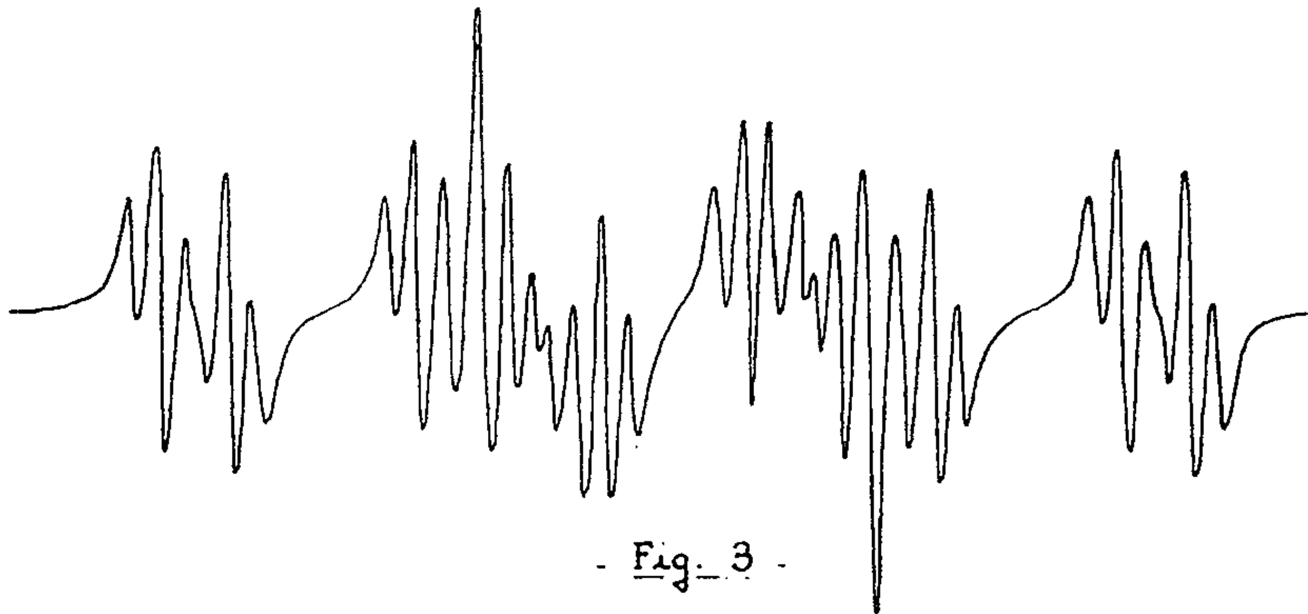
Lorsque nous oxydons une solution alcoolique de dihydroquinone en présence de soude, nous obtenons un spectre plus complexe résultant de la superposition du spectre classique à cinq raies de l'ion semi-quinonique et d'un spectre analogue à celui précédemment décrit mais très mal



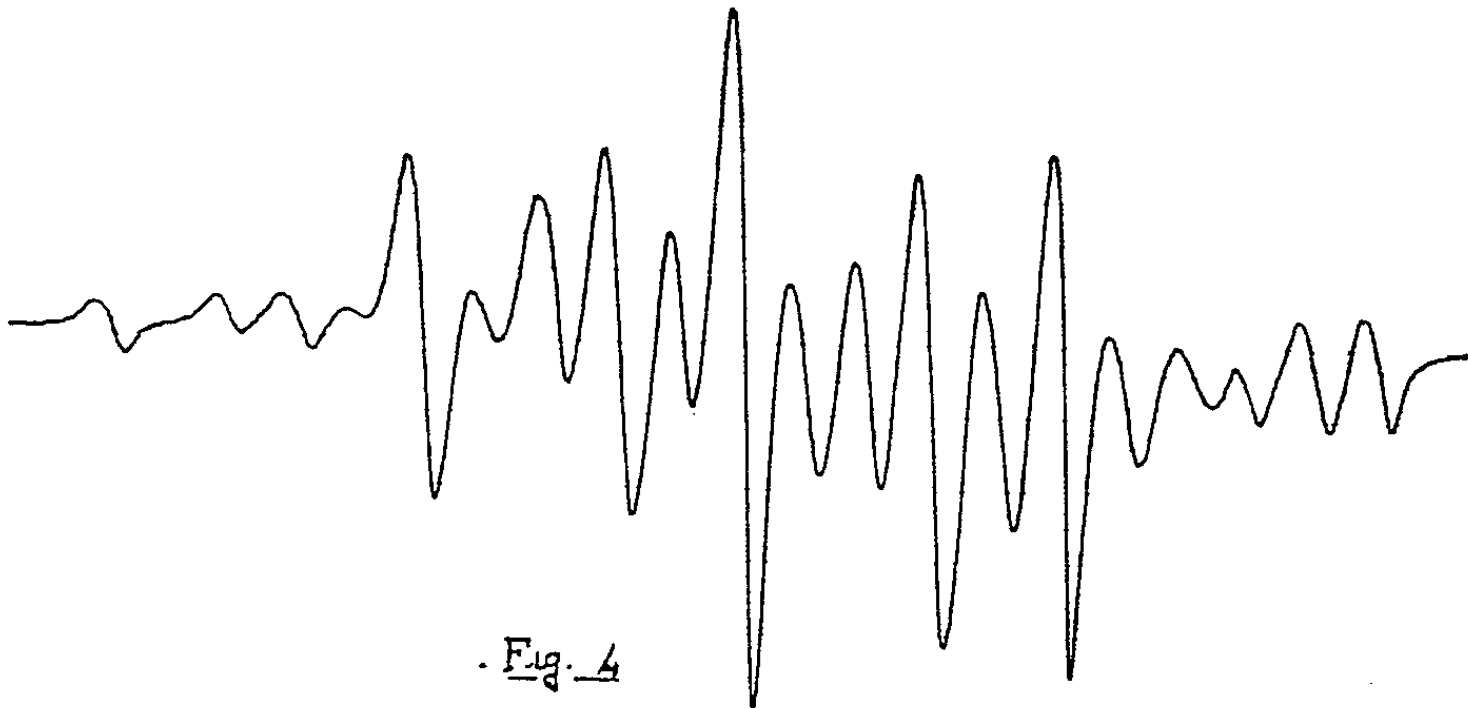
- Fig. 1 -



- Fig. 2 -



- Fig. 3 -

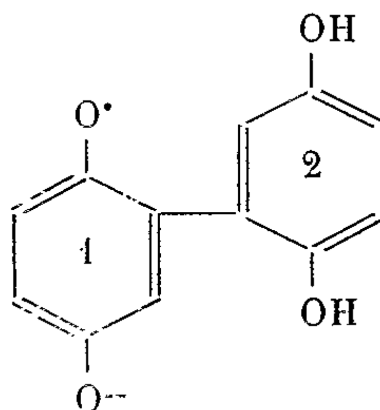


- Fig. 4

résolu (*fig.* 4). Ellery W. Stone et August H. Maki [1] ont observé un spectre analogue dans des conditions d'oxydation différentes. Leur interprétation de ce spectre ne nous paraît pas satisfaisante car elle doit éliminer les deux raies extrêmes, dites d'origine inconnue, et qui font en réalité partie du spectre de l'ion semi-quinonique.

Nous n'avons, d'autre part, jamais observé le spectre à huit raies d'intensité égale signalé par D. C. Reitz, J. R. Hollahan, F. Dravnieks et J. E. Wertz [2].

En conclusion, nous pouvons dire que dans le radical étudié, l'électron non apparié reste fortement couplé aux protons d'un seul cycle, les constantes de couplage étant du même ordre que celles de l'électron aux quatre protons équivalents de l'ion semi-quinonique qui est de 2,368 gauss. Nous pensons donc pouvoir écrire ainsi l'ion radicalique obtenu dans les conditions expérimentales décrites :



Toute autre représentation ferait en effet apparaître un élément de symétrie et les constantes de couplage de l'électron à deux protons symétriques seraient vraisemblablement égales. Il apparaîtrait donc une plus grande délocalisation de l'électron et les constantes de couplage, au nombre de 3 au maximum, seraient plus faibles.

(*) Séance du 15 février 1965.

(1) E. W. Stone et A. H. Maki, *J. Chem. Phys.*, 41, 1964, p. 284.

(2) D. C. Reitz, J. R. Hollahan, F. Dravnieks et J. E. Wertz, *J. Chem. Phys.*, 34, 1961, p. 1457.

(*Laboratoire d'Électronique et Résonance magnétique de la Faculté des Sciences,* 34, *avenue Carnot, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

RÉSONANCE FERROMAGNÉTIQUE. — *Mesure des temps de relaxation* T_1 *et* T_2 *au moyen des non-linéarités de la résonance ferromagnétique d'un disque.* Note (*) de M. **Henri Place**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. *Principe.* — R. C. Fletcher, R. C. Le Craw et E. G. Spencer [1] ont montré qu'une grande variété de processus de relaxation ferromagnétique pouvait être décrite par une équation du type Bloch-Bloembergen à deux temps de relaxation T_1 et T_2; ces deux paramètres représentent des combinaisons relativement simples des constantes microscopiques relatives aux différents canaux de relaxation. Cette remarque nous a amené à examiner en détail les méthodes de mesure de T_1 et T_2 et à en présenter une nouvelle qui offre l'avantage de la simplicité. Nous en décrivons ici l'application dans le cas le plus simple où l'apparition du champ critique est due à la forme particulière de l'échantillon : il s'agit d'un disque dont le plan est perpendiculaire au champ directeur. Dans ce cas, le mode de précession uniforme se trouve couplé, par le champ démagnétisant macroscopique, à des ondes de spin, dans un processus dit « à deux magnons ». Les autres causes d'instabilité ne jouent alors qu'un rôle négligeable, car la puissance hyperfréquence n'est, dans cette application de notre méthode, que peu supérieure au premier seuil de Suhl [2]. Nous examinerons les autres cas dans une publication ultérieure.

2. *Mise en équation.* — L'avantage du cas choisi est que l'action du champ démagnétisant peut être introduite d'une manière immédiate dans l'équation de Bloch-Bloembergen qui s'écrit :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma\vec{M} \wedge \left(\vec{H}_0 + \vec{H}_d + \vec{H}_1\right) - \frac{M_z - M_0}{T_1} - \frac{M_\perp}{T_2},$$

où $\vec{M}$ est l'aimantation instantanée, M_0 est l'aimantation à saturation, M_z et $M_\perp$ sont les composantes de $\vec{M}$ respectivement parallèle et perpendiculaire au champ magnétique continu $\vec{H}_0$, $\vec{H}_d$ est le champ démagnétisant égal à $-4\pi M_z$ pour un disque et $\vec{H}_1$ est le champ magnétique hyperfréquence perpendiculaire à $\vec{H}_0$.

La loi de variation des composantes u, v et M_z de l'aimantation dans le tièdre tournant à la pulsation ω du champ $\vec{H}_1$ s'écrit

$$\frac{du}{dt} = v[\gamma(H_0 - 4\pi M_z) - \omega] - \frac{u}{T_2},$$

$$\frac{dv}{dt} = -u[\gamma(H_0 - 4\pi M_z) - \omega] + \gamma M_z H_1 - \frac{v}{T_2},$$

$$\frac{dM_z}{dt} = -\gamma H_1 v + \frac{M_0 - M_z}{T_1}.$$

La solution de ce système à l'équilibre ($du/dt = dv/dt = dM_z/dt = 0$) conduit aux trois équations suivantes, dans lesquelles on a posé $\delta = (\gamma H_0 - \omega) T_2$, $n = 4\pi\gamma M_0 T_2$, $m = M_z/M_0$ et $a = \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2$ (taux de saturation)

$$(1-m)[(\delta - nm)^2 + 1] - am = 0,$$

$$v\left(\delta - n + \frac{4\pi a v}{H_1}\right)^2 + v(1+a) - \frac{nH_1}{4\pi} = 0,$$

$$u\left(\frac{4\pi a u}{H_1} + 1 + a\right)^2 + \left[(\delta - n)u - \frac{nH_1}{4\pi}\right][(1+a)\delta - n] = 0.$$

Ces trois équations donnent les variations de u, v et M_z en fonction de l'écart à la résonance δ. Nous avons pu les mettre sous une forme paramétrique, qui simplifie beaucoup les discussions ultérieures, en posant $p = \delta - nm$, ce qui ramène le système précédent à la forme

$$\delta = p + n\frac{p^2+1}{p^2+1+a},$$

$$m = \frac{p^2+1}{p^2+1+a} \quad \text{ou} \quad 1 - m = \frac{a}{p^2+1+a}.$$

$$v = \frac{nH_1}{4\pi}\,\frac{1}{p^2+1+a} = k(1-m),$$

$$u = \frac{nH_1}{4\pi}\,\frac{p}{p^2+1+a} = pv.$$

3. *Étude des solutions stationnaires.* — La considération des expressions de u et v conduit à une explication directe des formes de courbes de résonance observées :

— Si $a \ll 1$ (pas de saturation), les raies sont lorentziennes (*fig.* 1 *a*) avec la fréquence de résonance $\delta_r = n$;

— Lorsque a augmente, il se produit un déplacement de la fréquence de résonance donnée par $\delta_r = n/(1+a)$. En même temps, la forme des courbes évolue;

— Le changement de forme devient très marqué pour $a = a_s$, valeur pour laquelle la courbe d'absorption présente un point d'inflexion à tangente verticale (*fig.* 1 *b*). Cette valeur est $a_s = 2/n$ et le champ hyperfréquence correspondant est le champ seuil

$$H_{1s} = \frac{1}{\gamma T_2}\sqrt{\frac{2}{4\pi M_0 \gamma T_1}}.$$

Ce résultat généralise celui obtenu par Suhl ([2]) à partir des termes d'amortissement de Landau et Lifshitz;

— Lorsque $a > a_s$, trois positions différentes d'équilibre deviennent possibles, dont une, la médiane, est instable. Il est facile de le vérifier sur les équations initiales par application du critère de Routh. Il en résulte que le trajet observé en réalité est, soit ABD, soit DCA, suivant que δ

varie en croissant ou en décroissant (*fig.* 1 *c*). C'est cette différence dans la forme des signaux que nous nous proposons d'utiliser ici pour mesurer les temps de relaxation.

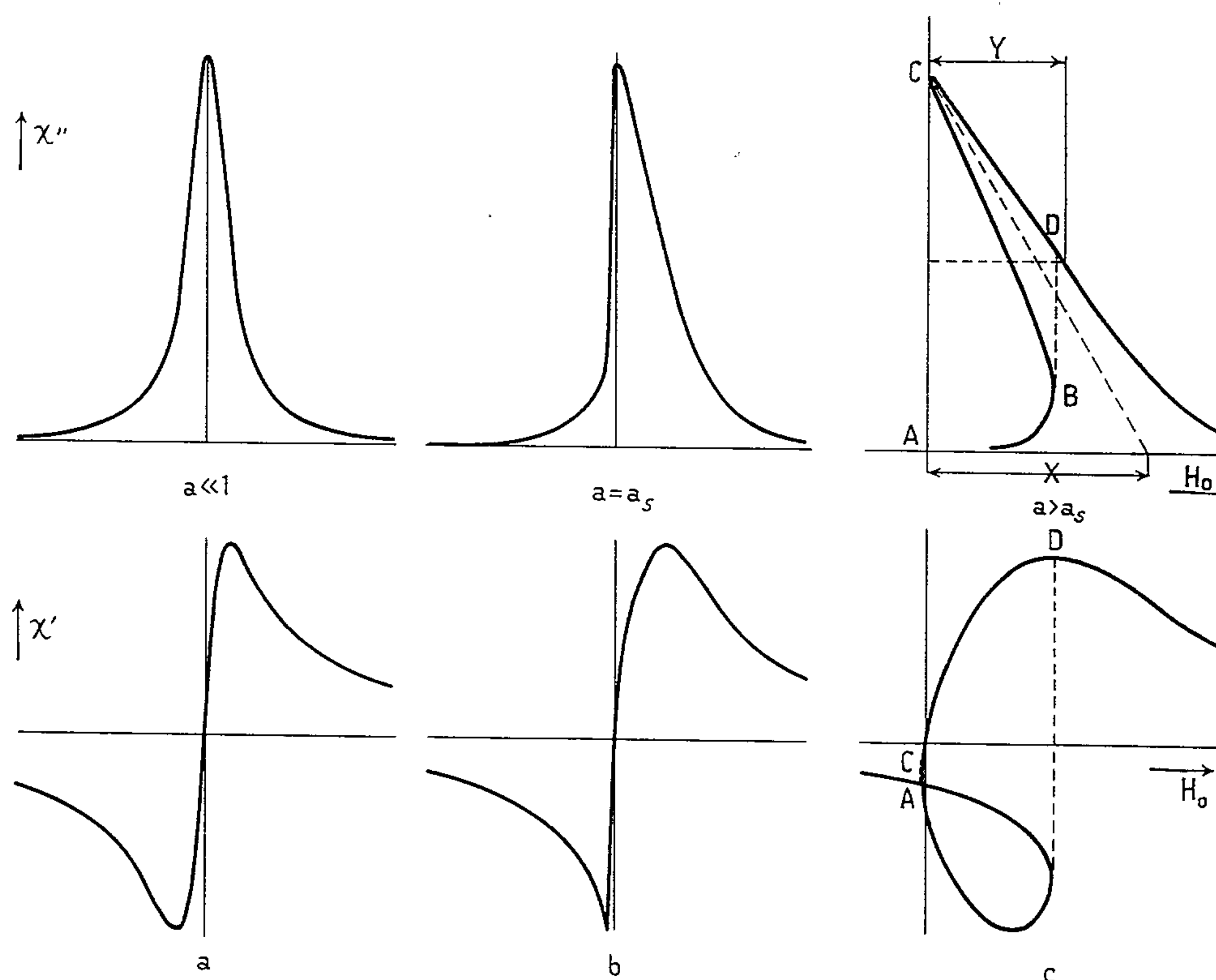


Fig. 1. — Évolution de la forme des raies avec la valeur du taux de saturation.

4. *Mesure des temps de relaxation.* — Les distances x et y (en gauss) définies sur la figure 1 *c* sont reliées par la théorie précédente à a et T_2 par $a = x/(4\pi M_0 - x)$, où x est la distance entre le sommet de la courbe de

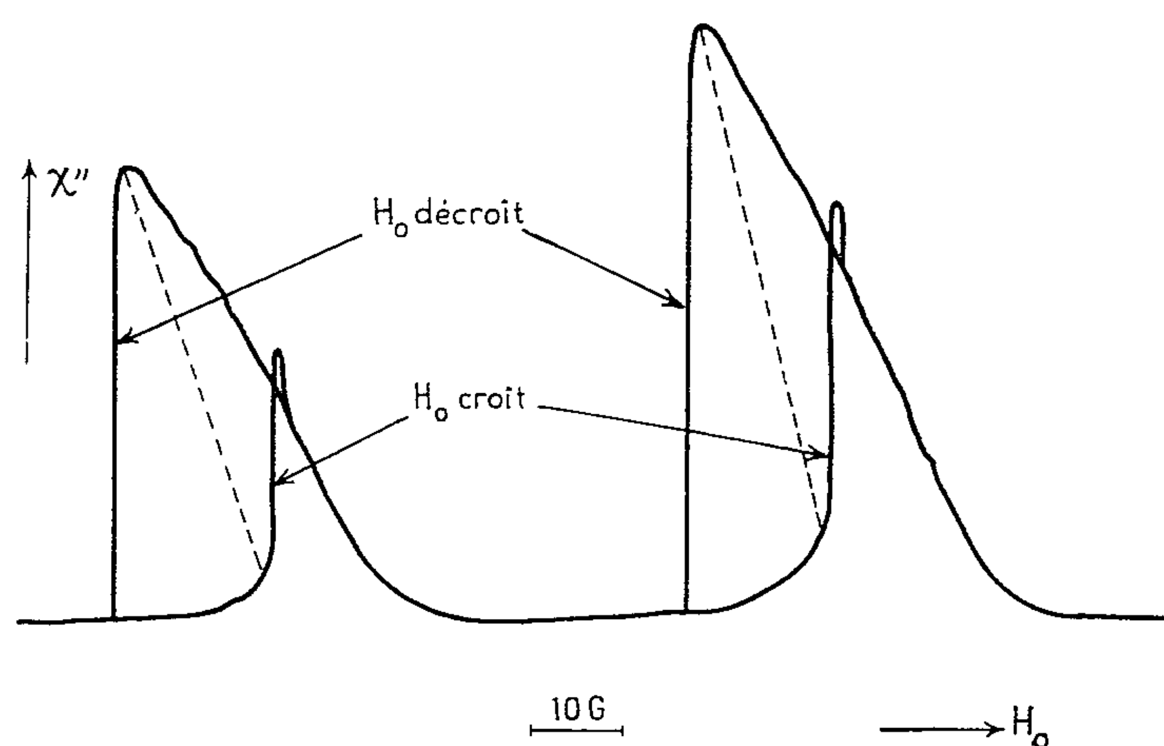


Fig. 2. — Enregistrement des raies de deux modes magnétostatiques, à champ H_0 croissant puis décroissant.

résonance et le milieu de sa base, et par $T_2 = \sqrt{1+a}/\{\gamma[y - x/2)]\}$, où y est la distance entre le sommet de la courbe de résonance et le point à mi-hauteur de la partie stable de cette courbe. On remarque qu'on a ici une mesure absolue du taux de saturation et une mesure de T_2 qu'on peut comparer à celle faite à très faible puissance. Connaissant T_2 et a, on obtient T_1 par la relation de définition du taux de saturation, en mesurant H_1 :

$$T_1 = \frac{a}{\gamma} \frac{1}{\gamma T_2} \frac{1}{H_1^2}.$$

5. *Résultats.* — La méthode précédente a été éprouvée à l'aide d'un disque de grenat de fer et d'yttrium de diamètre 1,25 mm et d'épaisseur 0,125 mm, placé dans la cavité rectangulaire à réflexion d'un spectromètre classique de résonance électronique. La source, un klystron Eliott, peut fournir une puissance continue de 10 W, à la fréquence de 32 500 MHz. La valeur du champ H_1 se déduit de la puissance entrant dans la cavité, mesurée par un bolomètre, et du coefficient de surtension de la cavité.

Nous avons observé la raie de chaque mode magnétostatique du disque, balayée et enregistrée à champ magnétique croissant et décroissant et pour différentes puissances. La figure 2 en donne un exemple. La forme des signaux confirme la théorie exposée ci-dessus. Les enregistrements nous ont permis d'en déduire les valeurs de T_1 et T_2 suivantes :

$$T_1 = (1,2 \pm 0,2) \,.\, 10^{-7}\,\mathrm{s} \qquad \text{et} \qquad T_2 = (1,4 \pm 0,1) \,.\, 10^{-8}\,\mathrm{s}.$$

Nous avons alors vérifié expérimentalement la théorie, en mesurant T_1 par une méthode très différente. Cette méthode, différente aussi de celle de Fletcher et coll., utilise une modulation d'amplitude du champ hyperfréquence et la détection de la variation d'aimantation qui en résulte (³). Elle a donné, en utilisant l'appareillage de J. Pescia (⁴), à 9 300 MHz, la valeur $T_1 = (1,3 \pm 0,1) \,.\, 10^{-7}\,\mathrm{s}$, ce qui met bien en évidence la validité de la nouvelle méthode de mesure.

(*) Séance du 8 février 1965.

(¹) R. C. Fletcher, R. C. LeCraw et E. G. Spencer, *Phys. Rev.*, 117, 1960, p. 955.
(²) H. Suhl, *P. I. R. E.*, 44, 1956, p. 1270; *J. Phys. Chem. Solids*, 1, 1957, p. 209.
(³) H. Place, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1834.
(⁴) J. Pescia, *Thèse*, Paris, 1964.

(*Institut d'Électronique, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Examen et rejet d'artefacts concevables dans les expériences d'effet inertial de spin.* Note (*) de M. **Charles Goillot**, présentée par M. Louis de Broglie.

Rappel des résultats expérimentaux [(1), (2)]. — Le corps d'épreuve (CE) tubulaire porté par une suspension élastique à un degré de liberté (translation verticale), traversé coaxialement par un fil libre qui l'aimante « toroïdalement » par des impulsions de courant, entre en oscillation si et seulement si son aimantation est basculée par des impulsions *alternées* de courant parcourant le fil axial à une période de récurrence multiple *impair* (1, 3, 5, ...) de la période fondamentale T_0 de la suspension. Notamment, le CE reste immobile si les impulsions alternées de courant se succèdent à une période de récurrence qui soit un multiple pair de T_0, ou bien, quand les impulsions de courant sont toutes d'un même signe avec une période multiple quelconque de T_0.

1. *Un défaut de coaxialité géométrique ou physique entre le CE et le fil axial d'excitation* peut entraîner, par suite de l'interaction électromagnétique classique, soit une force horizontale, soit un couple appliqués au CE. La réaction de la suspension peut en conséquence imprimer une force verticale au CE; le sens de cette force serait indépendant de celui des impulsions de commande; elle exciterait donc les multiples pairs de T_0, *ce qui n'est pas observé.*

Des déréglements de la coaxialité entre fil axial et CE ont été réalisés sans qu'apparaisse l'excitation des multiples pairs de T_0.

2. *Courants induits.* — Le sens de ces courants change de signe en même temps que celui du champ excitateur. La densité de force de Laplace $\mathbf{H} \wedge \mathbf{J}$ ne change donc pas de signe, et son effet se manifesterait aussi par une excitation des multiples pairs de T_0 *qui n'est pas observée.*

Dans cet effet comme dans le précédent, si l'on admettait une dissymétrie des conditions créées lors du changement de sens du courant excitateur, une excitation des multiples impairs de T_0 serait réalisée; mais ce phénomène correspondrait à une perturbation du phénomène fondamental, et il serait évidemment tout à fait déraisonnable d'admettre l'apparition physique de la perturbation alors que le phénomène fondamental n'apparaît pas.

3. *Un artefact pouvant apparaître sur les multiples impairs de* T_0 proviendrait de la charge statique q qu'acquerrait le CE électriquement isolé dans sa suspension. La variation dans le temps du potentiel vecteur $\mathcal{A}$, qui est parallèle au fil d'excitation, engendre un champ électrique $\mathcal{E} = -(\partial\mathcal{A}/\partial t)$

ne dépendant que du rayon semi-polaire r, et par conséquent communique au CE d'épaisseur relative négligeable une force $-q\,(d\mathfrak{A}/dt)$ dont le signe change à chaque demi-période.

Or :

— d'une part, le calcul par décomposition en série de Fourier de la contribution de cette perturbation périodique à la période fondamentale T_0 montre une contribution tout à fait négligeable à l'impulsion pondéromotrice;

— d'autre part cet artefact, qui n'est pas lié au parcours du cycle magnétique, devrait apparaître lorsque les impulsions de courant seraient toutes de même signe et de période de récurrence T_0;

— enfin, cet artefact ne serait pas reproductible d'un jour à l'autre (par suite des conditions variables de l'ionisation atmosphérique).

L'expérience répétée un grand nombre de fois depuis août 1964 *le montre constamment nul.*

4. *Un autre artefact impair* peut en principe être engendré par la composante verticale **Z** du champ magnétique terrestre, qui n'est pas compensée dans le volume occupé par le CE ([3]). Au niveau des fermetures haute et basse de l'enceinte coaxiale cylindrique qui constitue le conducteur de retour, ce champ **Z** se compose avec le champ de fuite de l'aimant du groupe de vide, et la composante verticale de leur résultante y induit des trajectoires en spirale des lignes de courant. Le CE est ainsi soumis d'une part, à un champ vertical constant **Z** qui y crée un moment $\mathbf{M}_z$, et d'autre part pendant la durée Δt de l'impulsion de courant de commande, à un $\partial\mathbf{H}_z/\partial z$; il en résulte une impulsion verticale $\mathbf{F}_z\Delta t = \mathbf{M}_z\,(d\mathbf{H}_z/dz)\,\Delta t$ qui change de signe avec les dites impulsions de courant, puisque $\mathbf{H}_z$ seul change de signe. *Cet artefact impair,* qui se manifesterait lorsque les impulsions de courant sont toutes de même signe, *n'est pas non plus observé* [([4]), ([5])].

Notons que le rappel électrostatique annule pratiquement les effets qui proviendraient d'une déviation des lignes de courant dans le corps cylindrique de l'enceinte placé dans les champs terrestres et de fuite du groupe de vide.

En résumé : les observations faites prouvent que *le phénomène n'apparaît que si l'aimantation « toroïdale » du CE est inversée et, ce, à une période* $nT_0 = (2k+1)\,T_0$ *(k entier); sont donc éliminés tous les artefacts pairs, et tous les artefacts impairs non liés au basculement de la dite aimantation* ([6]).

Il va sans dire qu'un tel phénomène est absolument non classique ([7]).

(*) Séance du 15 février 1965.

([1]) Goillot et Costa de Beauregard, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1511 et 3007.

([2]) Goillot, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 861.

([3]) Rappelons que la composante horizontale du champ magnétique terrestre est compensée dans le volume occupé par le CE à $\pm\,2.10^{-3}$ gauss.

(4) Un premier calcul montre que cet artefact pourrait être responsable de la faible oscillation résiduelle signalée dans une Note précédente (1), qui apparaissait alors sur la fondamentale T_0 lorsque les impulsions de courant étaient toutes de même signe et de durée $\Delta t = 75\ \mu s$. Cette oscillation résiduelle n'a pas été observée dans les expériences ultérieures où la durée des impulsions de commande a été réduite à $\Delta t = 45\ \mu s$.

(5) La composante verticale du champ extérieur courbe également en spirale aux extrémités du CE les lignes du courant induit par le basculement du magnétisme. Mais l'interaction de ces courants spiraux avec les courants spiraux dans les fermetures haute et basse du conducteur de retour serait paire en nT_0 et n'est pas observée.

(6) Des couples en $\iiint \mathbf{H} \wedge \mathbf{I}\,dv$ peuvent apparaître lors du basculement du magnétisme, mais ils sont sujets à l'argument n° 1 (*voir* aussi le commentaire consécutif à l'argument n° 2).

(7) Les présents travaux ont été poursuivis sous contrat DGRST 63-FR-156.

(*Laboratoire expérimental de Théories physiques,*
Observatoire du Parc Saint-Maur, Saint-Maur-des-Fossés, Seine.)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude de la transition* $\beta(2^- \rightarrow 2^+)$ *de l'or* 198. *Spectre* β *et corrélation angulaire avec le rayon* γ *de* 412 keV. Note (*) de M. **Jean Lachkar**, Mlle **Janine Perchereau** et M. **Georges Ambrosino**, présentée par M. Francis Perrin.

Le spectre β du ^{198}Au en coïncidence avec le rayon γ de 412 keV a été mesuré avec un spectromètre 4π à scintillation. Dans la diagramme de Fermi-Kurie, le spectre s'écarte de la forme linéaire. Le facteur de forme C (W) est :

$$C(W) = 1 - aW + cW^2, \qquad a = 0.34 \pm 0{,}04, \qquad C = 0{,}10 \pm 0{,}02.$$

La corrélation angulaire en fonction de l'énergie d'émission de l'électron a été mesurée avec une bonne résolution. Elle augmente d'une façon monotone avec l'énergie pour atteindre 3 % à l'énergie normale. L'interprétation précise de la forme du spectre impose la considération de tous les éléments de matrice relatifs à la transition.

L'étude des transitions $\beta(2^- \rightarrow 2^+)$ nous a conduits à approfondir le cas du ^{198}Au au moyen du spectre β et de la corrélation β-γ. Nous donnons (*fig.* 1) le schéma de désexcitation de ce corps. Les récents travaux de Hamilton et Langer (1) confirmant ceux de Wapstra (2) font apparaître, pour le spectre β de 960 keV, un écart sensible par rapport à la forme statistique. Récemment, Lehmann (3) sans coïncidence, et Parsignault (4) en mesurant les électrons focalisés par le spectromètre magnétique en coïncidence avec le rayon γ de 412 keV, ont confirmé les résultats de Hamilton (1). Par ailleurs, El Nesr, Bashandy, Gerholm et Lindquist (5) ont mis en évidence une fonction de corrélation angulaire différente de celle prévue par l'approximation ξ.

Afin d'écarter l'objection relative à la rétrodiffusion sur le détecteur du spectromètre magnétique, nous avons enregistré, à l'aide d'un spectromètre à scintillation 4π, le rayonnement β émis en coïncidence avec le rayonnement γ de 412 keV (pouvoir de résolution $2\tau = 4$ ns, activité N_0 de la source, telle que $2N_0\tau = 10^{-3}$). L'énergie maximale du spectre a été trouvée égale à 962 keV. Pour rendre linéaire le diagramme de Fermi-Kurie, nous avons appliqué un facteur de forme du type

$$C(W) = 1 - aw + cw^2.$$

Le spectre mesuré est représenté par les paramètres

$$a = 0{,}34 \pm 0{,}04; \qquad C = 0{,}10 \pm 0{,}02.$$

Ces valeurs recoupent celles des références (1) et (4). La forme du spectre est donc nettement différente de la forme statistique prévue par l'approximation ξ, ce fait étant confirmé par trois expériences indépendantes.

La corrélation angulaire β-γ (*fig.* 2) a été étudiée à l'aide d'un sélecteur de coïncidence du type lent-rapide, de pouvoir de résolution $2\tau = 4$ ns, ouvrant la porte d'un analyseur multicanaux qui enregistre le spectre β. Les photomultiplicateurs β et γ voient la source sous des angles solides de l'ordre du 1/60 de la sphère; l'atténuation de l'anisotropie résultant de la résolution angulaire finie des deux détecteurs est voisine de 3 %. Nous avons tenu compte de la décroissance de la source en utilisant dans nos calculs le rapport du nombre de coïncidences vraies au nombre de γ enregistrés et en contrôlant la variation avec le temps du taux de

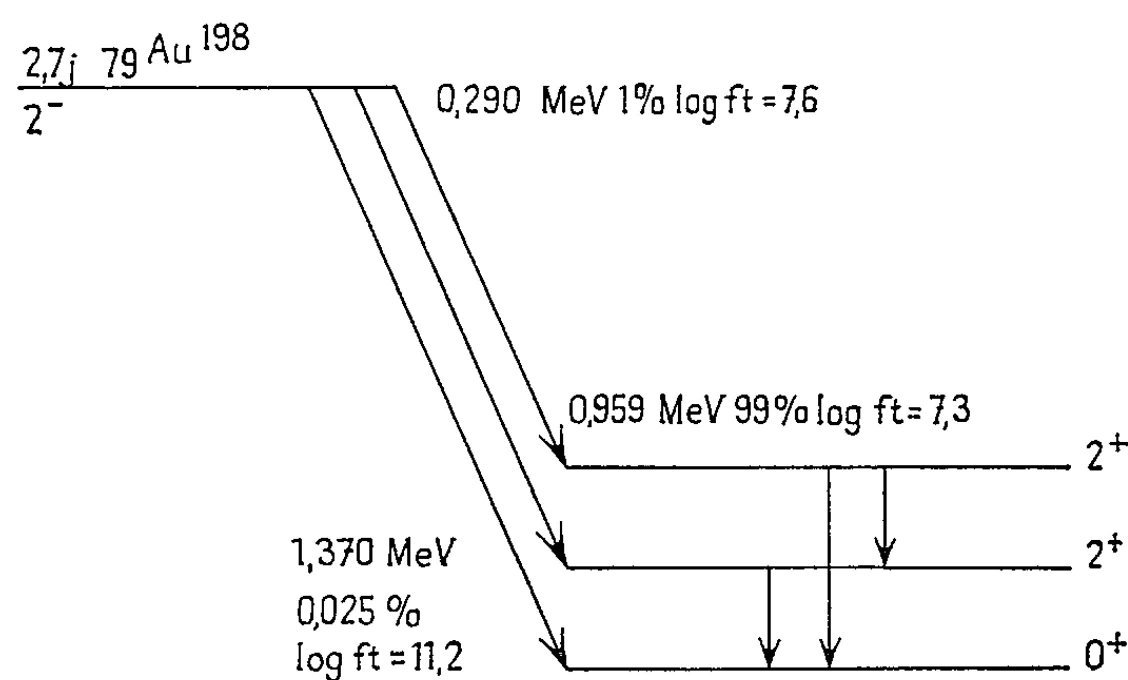


Fig. 1.

comptage β. La durée de vie du premier niveau excité du ^{198}Hg ($3,16 . 10^{-11}$ s) doit entraîner une atténuation de la corrélation angulaire négligeable; en effet, aucune variation de l'anisotropie avec la nature chimique de la source n'a été signalée.

La probabilité relative pour que la trajectoire du γ de 412 keV et celle de l'électron qui lui a donné naissance fassent un angle θ est

$$1 + \varepsilon(W)\, P_2(\cos\theta),$$

W étant l'énergie totale de l'électron;
P_2 le polynome de Legendre.

Le tableau donne les valeurs de ε(W), l'unité d'énergie étant la masse au repos de l'électron :

w.	(W) × 100.	w.	(W) × 100.
1,180	0,12 ± 0,60	2,060	1,88 ± 0,40
1,374	0,19 ± 0,62	2,371	2,67 ± 0,48
1,531	0,78 ± 0,50	2,683	2,96 ± 0,42
1,750	1,44 ± 0,44		

Les résultats obtenus confirment ceux publiés par Steffen ([6]) et par Pettersen, Croft et Hamilton ([7]). Par contre, nous ne retrouvons pas la forme de la courbe publiée en référence ([5]). Il n'apparaît pas de remontée de la corrélation angulaire pour des valeurs de W inférieures à 1,4.

Le ^{198}Au a longtemps été considéré comme un corps prouvant la validité de l'approximation ξ [([8]), ([9])]. Le rapport $\varepsilon(\lambda_2 p^2/W)^{-1}$ varie peu et d'une

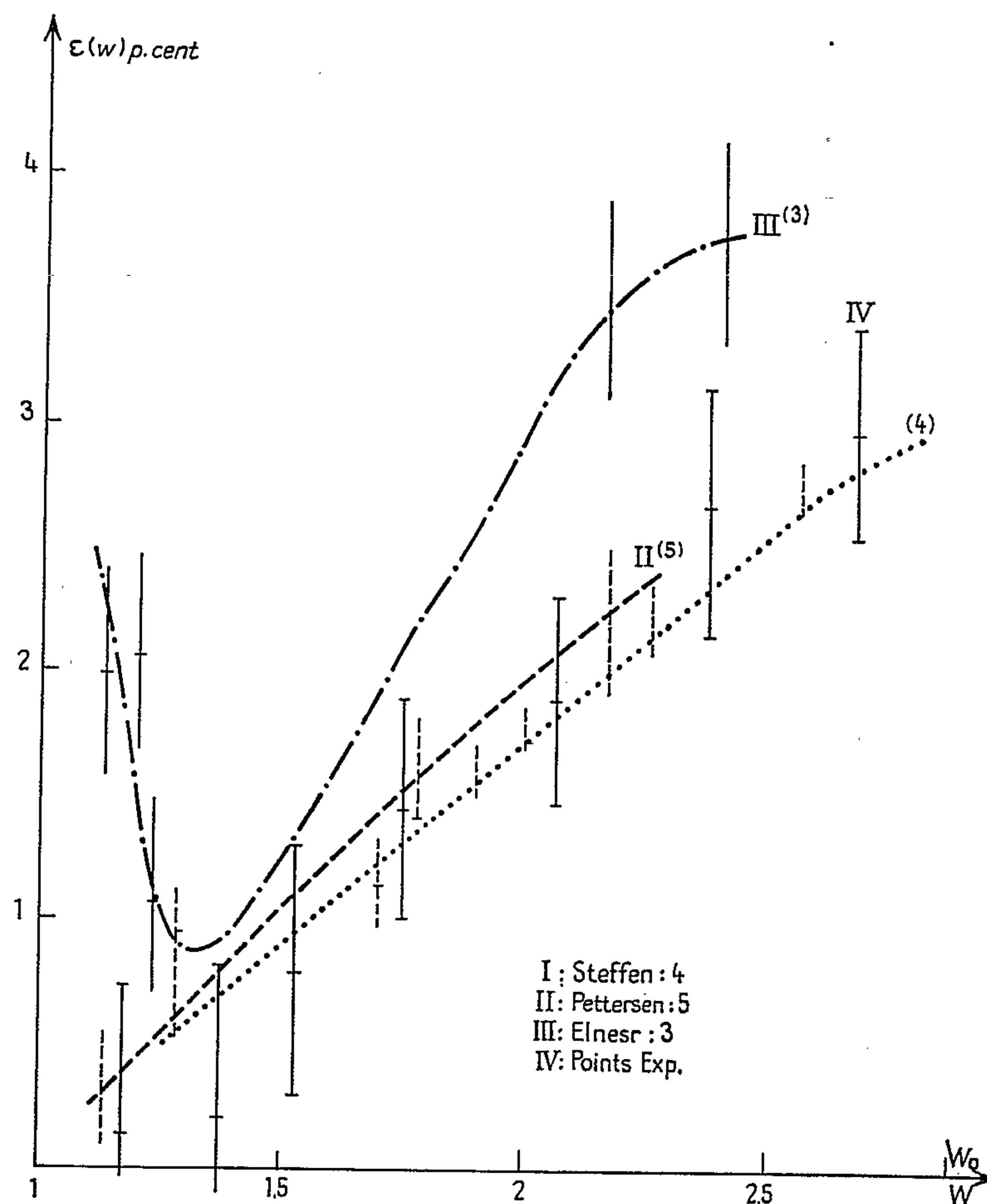


Fig. 2.

façon monotone avec W; l'anisotropie, atteignant 3 % environ pour l'énergie maximale, pourrait s'expliquer par des corrections coulombiennes apportées à l'approximation ξ ([10]). Or, cette approximation entraînerait pour le spectre β une forme statistique, donc un facteur de forme indépendant de W. Les valeurs de a et de c figurant dans $c(W)$ laissent supposer que l'élément de matrice tensoriel B_{ij}, bien que petit, n'est pas négligeable dans l'interprétation du spectre. Enfin, les valeurs du rapport c/a compatibles avec l'expérience écartent une dépendance du facteur de forme en $\lambda_1 p^2 + q^2$ au profit d'une forme plus élaborée.

(*) Séance du 25 janvier 1965.

(1) HAMILTON et coll., *Nucl. Phys.*, 36, 1962, p. 567.
(2) WAPSTRA, *Nucl. Phys.*, 9, 1958, p. 519.
(3) LEHMANN, *J. P. R.*, 25, 1964, p. 326.
(4) PARSIGNAULT, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1515.
(5) EL NESR et coll., *Z. Physik*, 166, 1962, p. 119.
(6) STEFFEN, *Phys. Rev.*, 118, 1960, p. 763.
(7) PETTERSEN et coll., *Phys. Lett.*, 1, 1962, p. 285.
(8) STEFFEN, *Phys. Rev.*, 123, 1961, p. 1787.
(9) WEIDDENMULLER, *Rev. Mod. Phys.*, 33, 1962, p. 574.
(10) KOTANI, *Phys. Rev.*, 113, 1958, p. 622.

(*Laboratoire M. de Broglie*, 63, *rue A. Leblanc, Brétigny-sur-Orge*
et B.P. n° 61, *Montrouge, Seine.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Photolyse éclair d'un mélange d'ozone, de trifluorochlorométhane et d'argon; observation du radical* ClO. Note (*) de M. **Michel Clerc**, présentée par M. Francis Perrin.

L'utilisation d'un montage de photolyse donnant un éclair lumineux suffisamment court a permis d'observer une reformation partielle de l'ozone lorsque de l'oxygène est présent dans le mélange initial. En présence de $CClF_3$ on observe les spectres d'absorption de $ClO^{\cdot}$ et, ultérieurement de ClO_2 le premier apportant une preuve supplémentaire pour la formation de $O(^1D)$ au cours de la photolyse d'ozone dans la bande d'absorption de 2 500 Å.

L'éclair lumineux, dont la durée de vie mesurée à mi-intensité est de 7 μs, est fourni par la décharge d'une capacité de 15,4 μF dans un circuit de deux lampes en silice de 30 cm de long reliées en série, et remplies d'argon à 100 torr; l'énergie dissipée est de 2 000 J. Afin de réduire la durée de l'éclair qui est liée à la self-inductance du circuit, la liaison condensateurs-lampes est constituée par 1 m de câble coaxial. Un second éclair de 100 J, utilisé comme source spectroscopique, est commandé à partir de l'éclair photolytique, à l'aide d'un circuit de déclenchement à thyratrons commandant un ignitron placé en série avec la lampe. La largeur à mi-intensité de l'éclair spectroscopique est de 2 μs, les décalages de temps minimal entre les deux éclairs ayant été de 5 μs.

L'ozone mis en œuvre l'est au départ d'une solution de O_3 dans $CClF_3$ (fréon 13), commercialisée sous le nom d'alzone 13. Ce mélange est dilué dans l'argon de manière à obtenir dans la cuve de photolyse, les pressions partielles suivantes :

Ozone : 0,2 torr;
$CClF_3$: 3,2 »
Argon : 26,6 ».

Cette cuve est constituée par un tube de silice transparente de 30 cm de long et de 2,5 cm de diamètre.

Les spectres d'absorption sont enregistrés à l'aide d'un spectrographe à prisme de quartz, Hilger « médium »; on dose l'ozone par mesures de densité optique sur la bande d'absorption dont le maximum se situe à 2 500 Å, en utilisant la valeur des coefficients d'extinction mesurés par Tanaka (³).

Les résultats obtenus font apparaître une reformation de l'ozone, après une courte période de décomposition rapide (*fig.* 1). La régénération de l'ozone apparaît 15 à 20 μs après le départ de l'éclair de photolyse, c'est-à-dire à la fin de ce dernier (*fig.* 1).

On sait [(¹) à (⁴)] que la décomposition photolytique de O_3,



(1) $$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O$$

forme probablement l'oxygène atomique à l'état ^1D lorsque la lumière absorbée l'est dans la bande située à 2 500 Å (²), alors qu'on ne peut le

supposer qu'à l'état fondamental ^3P si la photolyse est effectuée dans le domaine d'absorption de 6 000 Å ([2]).

O (^{1}D) intervient ensuite dans une propagation en chaîne de la décomposition suivant les réactions


(2) $$O(^1D) + O_3 \rightarrow O_2^* + O_2$$


(3) $$O_2^* + O_3 \rightarrow 2\,O_2 + O(^1D)$$

où O_2^* désigne les molécules possédant au moins 17 quanta vibrationnels ([2]).

La terminaison de cette chaîne a lieu par différentes réactions de recombinaison, dont les plus importantes sont :


(4) $$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$$


(5) $$O + O + M \rightarrow O_2 + M$$

Il se produit en même temps des réactions de désexcitation de l'oxygène atomique et de désactivation de l'oxygène vibrationnellement excité.

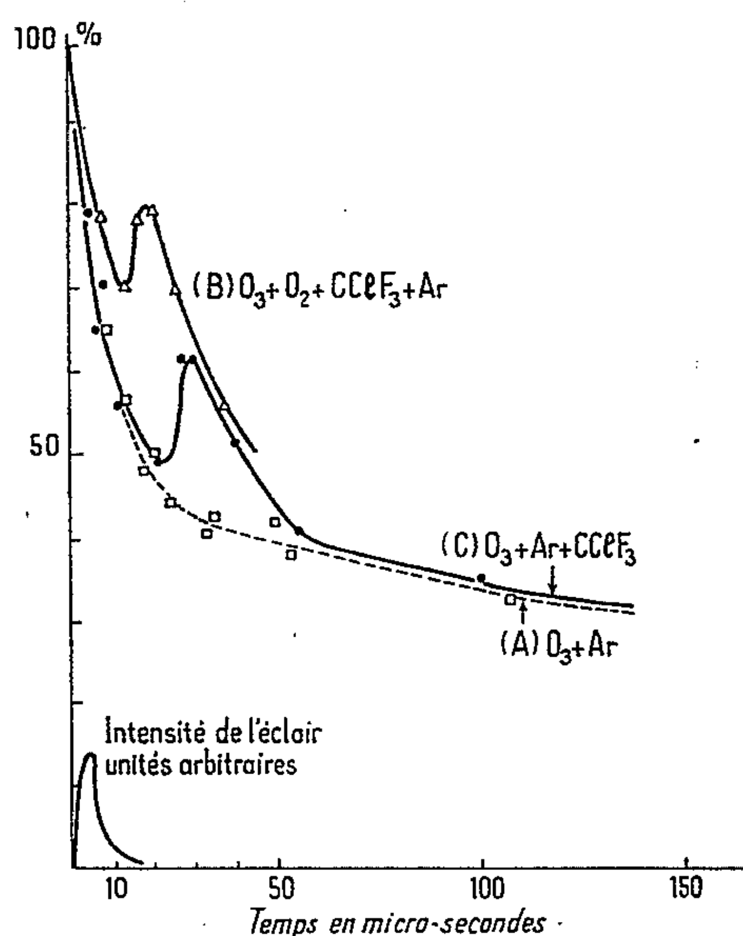


Fig. 1. — Taux de décomposition de l'ozone.
Courbe A : Ozone, 0,15 torr; Argon, 140 torrs.
Courbe B : Ozone, 0,2 torr; Oxygène, 3 torrs; $CClF_3$, 3 torrs; Argon, 24 torrs.
Courbe C : Ozone, 0,2 torr; $CClF_3$, 3,2 torrs; Argon, 26,6 torrs.

La courbe C de la figure 1 résume nos résultats expérimentaux; il se produit pendant toute la durée de l'éclair une décomposition rapide de l'ozone, suivie dans le cas d'alzone (courbe C) d'une reformation jusqu'à atteindre un maximum situé à 25 μs. La décomposition a lieu ensuite plus lentement jusqu'à ce qu'il ne reste plus que 15 % de l'ozone présent initialement après 2 à 3 mn. Une addition volontaire d'oxygène moléculaire exagère ce phénomène (courbe B). Mais lorsque l'ozone est préparé à l'état pur et dilué dans l'argon, la reformation n'apparaît pas (courbe A, *fig.* 1);

par contre, l'introduction d'oxygène moléculaire la fait réapparaître. On peut donc en déduire que dans le mélange commercial d'ozone et de trifluorochlorométhane, il subsistait de l'oxygène. Pendant la première phase de la décomposition, soit pendant la durée de l'éclair (de 10 à 15 μs), les réactions (1), (2) et (3) conduisent à une accumulation d'oxygène atomique qui réagit ensuite avec l'oxygène moléculaire présent comme impureté dans le mélange commercial, ou ajouté volontairement. Les faibles quantités d'oxygène provenant de la décomposition de l'ozone ne donnent lieu qu'à une réaction négligeable. L'éclair terminé, on se trouve avec une concentration de réactifs suffisante pour que l'effet de la réaction (4) soit sensible. On atteint ensuite un équilibre dynamique entre la réaction (4) et les réactions de décomposition (2) et (3).

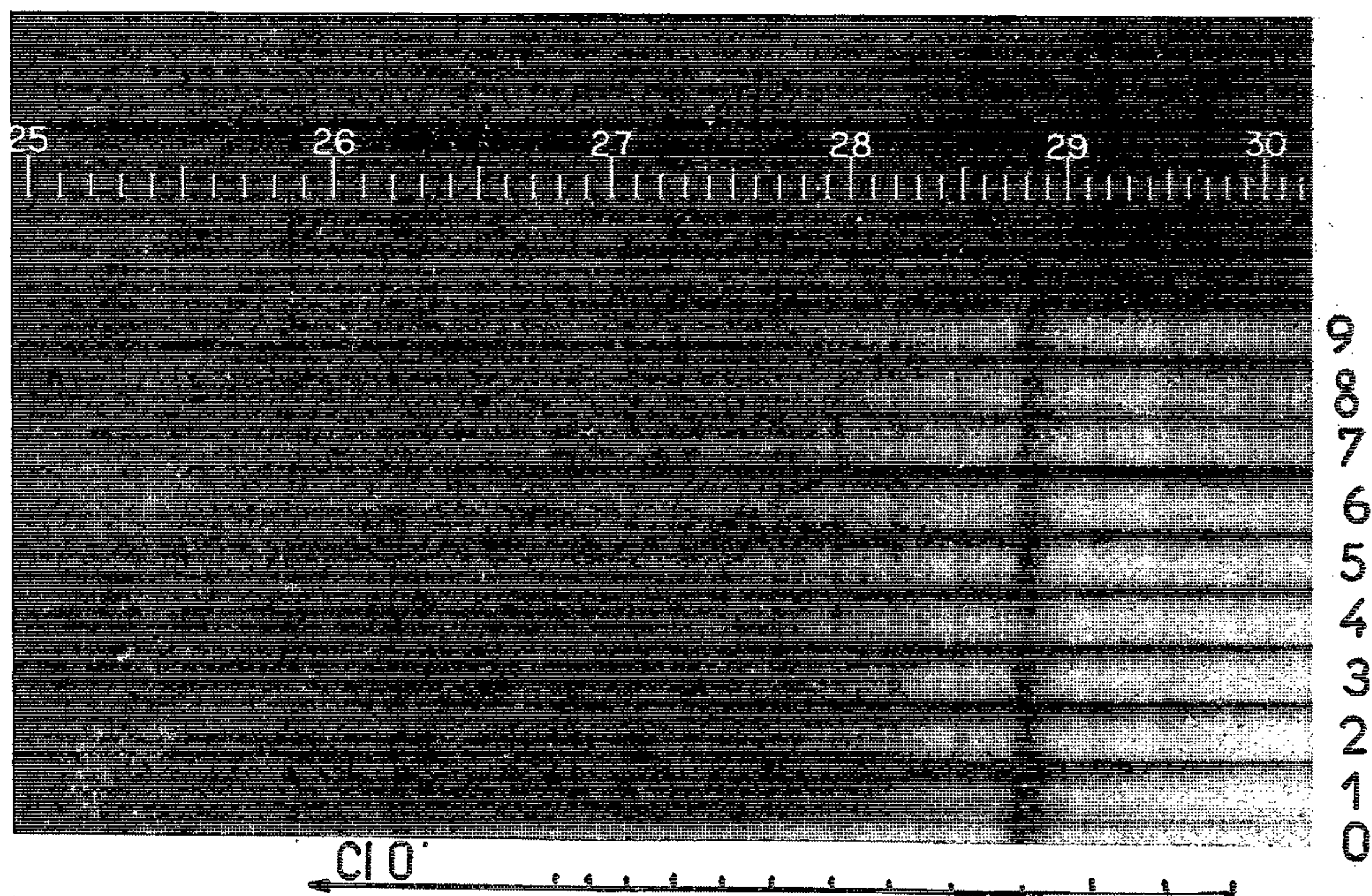


Fig. 2. — Spectre du radical ClO˙.
0, continuum; 1, absorption de O_3 avant photolyse; 2, 10 μs; 3, 15 μs; 4, 20 μs; 5, 70 μs; 6, 220 μs; 7, 420 μs; 8, 620 μs; 9, 1000 μs.

Le spectre d'absorption de ClO˙ devient visible à 18 μs; son intensité devient maximale à 20 μs, et il décroît ensuite lentement restant encore visible une milliseconde après le début de l'expérience (*fig.* 2). La concentration de ClO˙ a été mesurée à 2 920 Å en utilisant le coefficient d'absorption calculé par Edgcombe ([6]). Le maximum correspond à 10^{-4} moles/l, et correspond à la consommation de 4 % des atomes d'oxygène formés par la décomposition de l'ozone.

Le même résultat a été obtenu en photolysant dans les mêmes conditions un mélange d'ozone et de tétrachlorure de carbone.

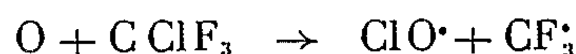
Nous avons aussi observé le spectre de ClO_2 plusieurs secondes après l'éclair; la netteté n'en étant pas suffisante pour être reproduite ici, nous indiquons sur le tableau I les longueurs d'ondes des absorptions observées.

TABLEAU I.

Absorptions de ClO_2

4 082, 3 972, 3 869, 3 772, 3 680, 3 594, 3 511, 3 434, 3 360, 3 290, 3 220 et 3 160 Å

L'énergie moyenne de la liaison C—Cl étant de l'ordre de 66,5 kcal/mole (7) la réaction



$$O + CClF_3 \rightarrow ClO^{\cdot} + CF_3^{\cdot}$$

n'est possible que si l'atome d'oxygène est au moins à son premier niveau d'excitation $O(^1D)$ à 43 kcal/at-g au-dessus de l'état fondamental ^3P. La coupure d'une liaison C—F (102 kcal/mole) (7), serait possible avec $O(^1S)$ contenant 102 kcal/at-g par rapport à $O(^3P)$, mais cet état d'excitation n'est pas envisageable, car les parois en silice des lampes de photolyse absorbent toute émission de photons d'énergie suffisante pour donner lieu à la réaction



$$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O(^1S).$$

L'apparition du radical $ClO^{\cdot}$ est donc un argument en faveur de la formation de $O(^1D)$, lors de la photolyse de l'ozone dans sa bande d'absorption à 2 500 Å.

(*) Séance du 1er février 1965.

(1) W. D. Mc Grath et R. G. W. Norrish, *Proc. Roy. Soc.*, A, 242, 1957, p. 265.
(2) W. D. Mc Grath et R. G. W. Norrish, *Proc. Roy. Soc.*, A, 254, 1959, p. 317.
(3) W. Benson et A. E. Axworthy Jr, *J. Chem. Phys.*, 26, n° 6, 1955, p. 1718.
(4) E. K. Gill et K. J. Laidler, *Can. J. Chem.*, 36, 1958, p. 79.
(5) E. C. Y. Inn et Y. Tanaka, *J. Opt. Soc. Amer.*, 43, n° 10, 1953, p. 870.
(6) F. H. C. Edgcombe, R. G. W. Norrish et B. A. Thrush, *Proc. Roy. Soc.*, A, 243, 1957, p. 24-32.
(7) L. Pauling, *The nature of the chemical bond*, Cornell University Press, 2e éd., 1945, p. 85.

(*Service de Chimie Physique, C. E. N.-Saclay*, B.P. n° 2, *Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise*).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Propriétés diélectriques de solides organiques : chlorpromazine.* Note (*) de Mme **Marie Freymann**, présentée par M. René Lucas.

L'étude des propriétés diélectriques de la chlorpromazine montre notamment : Changement de phase liquide-solide à 332°K. Changement de phase solide-solide à 292°K. Énergie entre bandes de valence et de conduction voisine de E = 2 eV. Mise en évidence de niveaux de plus faible énergie (environ 0,2 et 0,5 eV).

Ce travail a un triple but : Apporter une contribution à l'interprétation des phénomènes d'absorption diélectrique dans les solides organiques. Dans cet esprit, compléter nos mesures antérieures [1] sur le thiophène, la thiourée, etc. Reprendre, dans de meilleures conditions techniques, le travail de Gutmann et Netschey [2], grâce à des mesures effectuées à plusieurs fréquences, et de 100 à 300°K environ. Comme l'ont souligné ces auteurs, outre l'importance de la chlorpromazine en physiologie, il s'agit d'un cas très particulier de puissant donneur d'électrons [le niveau d'énergie supérieur rempli correspondrait, à l'état stable, à une orbitale antiliante [3]].

1. Résultats expérimentaux. — Deux produits, préparés spécialement par les soins de M. Paul (Rhône Poulenc), ont été étudiés de 10^2 à 10^5 Hz (2, 3, 4, 5 sur les figures) :

A. L'un (très bien purifié, titre 99,5 %, F 57,5-58°C), à l'état de *poudre*; il a été examiné de 100 à 320°K, donc en restant toujours au-dessous du point de fusion (332°K) (*fig.* A).

B. L'autre produit (un peu moins pur) a été *fondu* dans le condensateur de mesure, et examiné de 100 à 340°K (*fig.* B et B′).

1° Lors du changement de phase solide-liquide à 332°K, on note, pour le produit fondu B (*fig.* B′ et B″) une brusque discontinuité de ε' (liée à une légère anomalie de ε'').

2° Pour les échantillons A et B examinés, les maximums de ε' et ε'' traduisent *le changement de phase solide-solide à* 292°K.

3° Des maximums de ε'' (liés à des anomalies de ε') apparaissent *entre* 269 *et* 285°K. Sans pouvoir préjuger de leur origine, nous en déduisons que l'énergie d'activation correspondante est de l'ordre de grandeur de E = 2 eV (± 25 %).

4° *Plusieurs bandes d'absorption de faible énergie d'activation sont mises en évidence entre* 100 *et* 250°K; leurs intensités respectives varient de façon différente selon la température du maximum. Les bandes étant très peu intenses, les valeurs de U sont difficiles à préciser : Pour le produit A, nous trouvons 0,21 et 0,56 eV environ (± 0,05 eV); pour le produit B, 0,31 et 0,40 eV environ (± 0,10 eV). On peut d'ailleurs déduire de *l'observation de trois maximums pour* (*fig.* A) $\nu = 100$ kHz, *que des mesures effectuées entre* 4 *et* 100°K *feraient apparaître d'autres niveaux.*

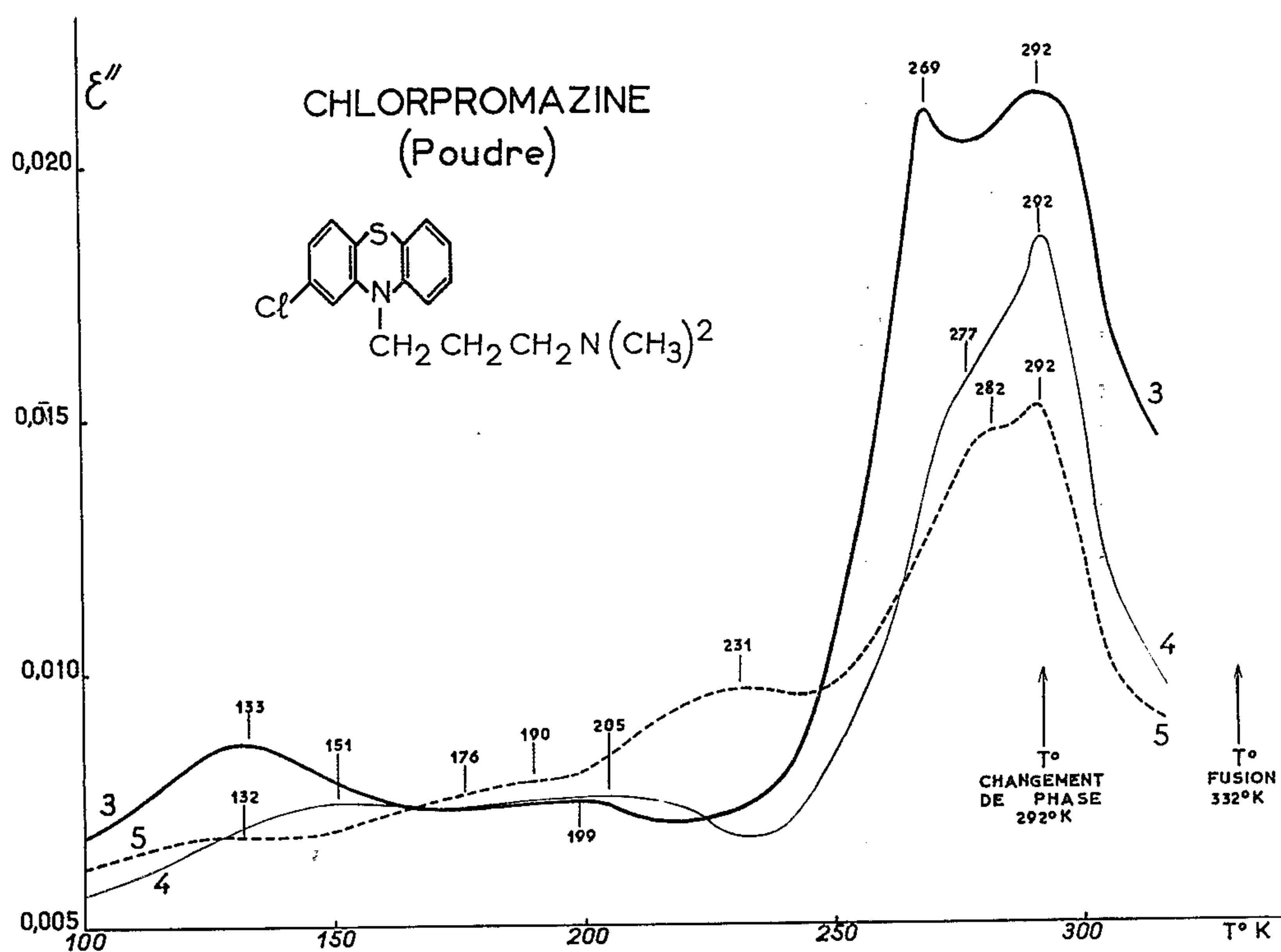

ε''
CHLORPROMAZINE
(Poudre)
Cℓ
S
N
CH2 CH2 CH2 N (CH3)2
0,020
0,015
0,010
0,005
100
150
200
250
300
T° K
269
292
292
277
282
292
231
133
151
176
190
205
132
199
3
4
5
T° CHANGEMENT DE PHASE 292° K
T° FUSION 332° K

Fig. A.

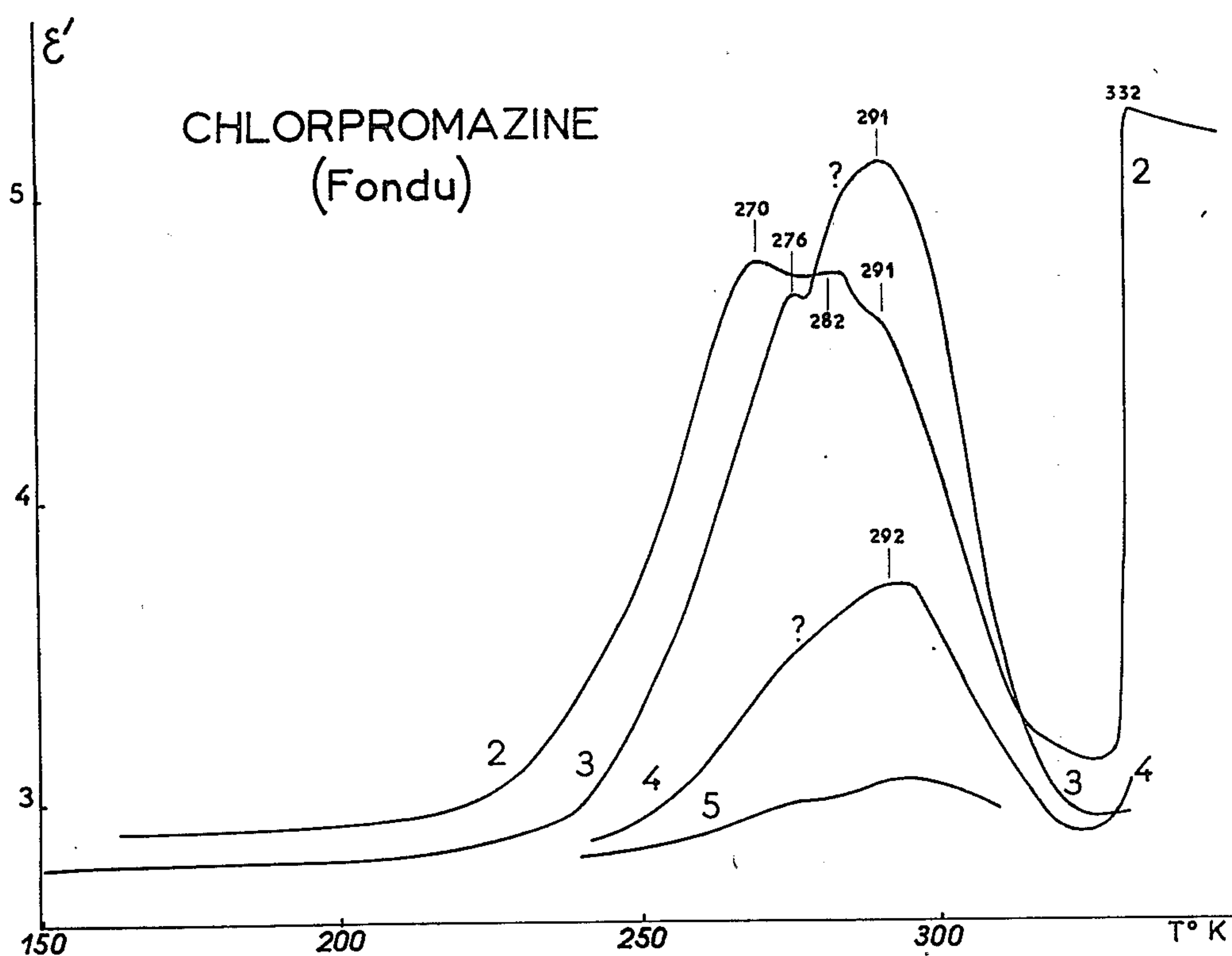

ε'
CHLORPROMAZINE
(Fondu)
5
4
3
150
200
250
300
T° K
332
291
270
276
291
282
292
?
?
2
3
4
5

Fig. B'.

2. Comparaison avec les mesures antérieures. — 1° La fusion est responsable des anomalies diélectriques à 332°K, liées au changement de phase solide-liquide.

2° Le net changement de phase *solide-solide observé à* 292°K doit correspondre, pour nos produits, à celui signalé par Gutmann et Netschey à 305°K (pour une substance sans doute un peu différente).

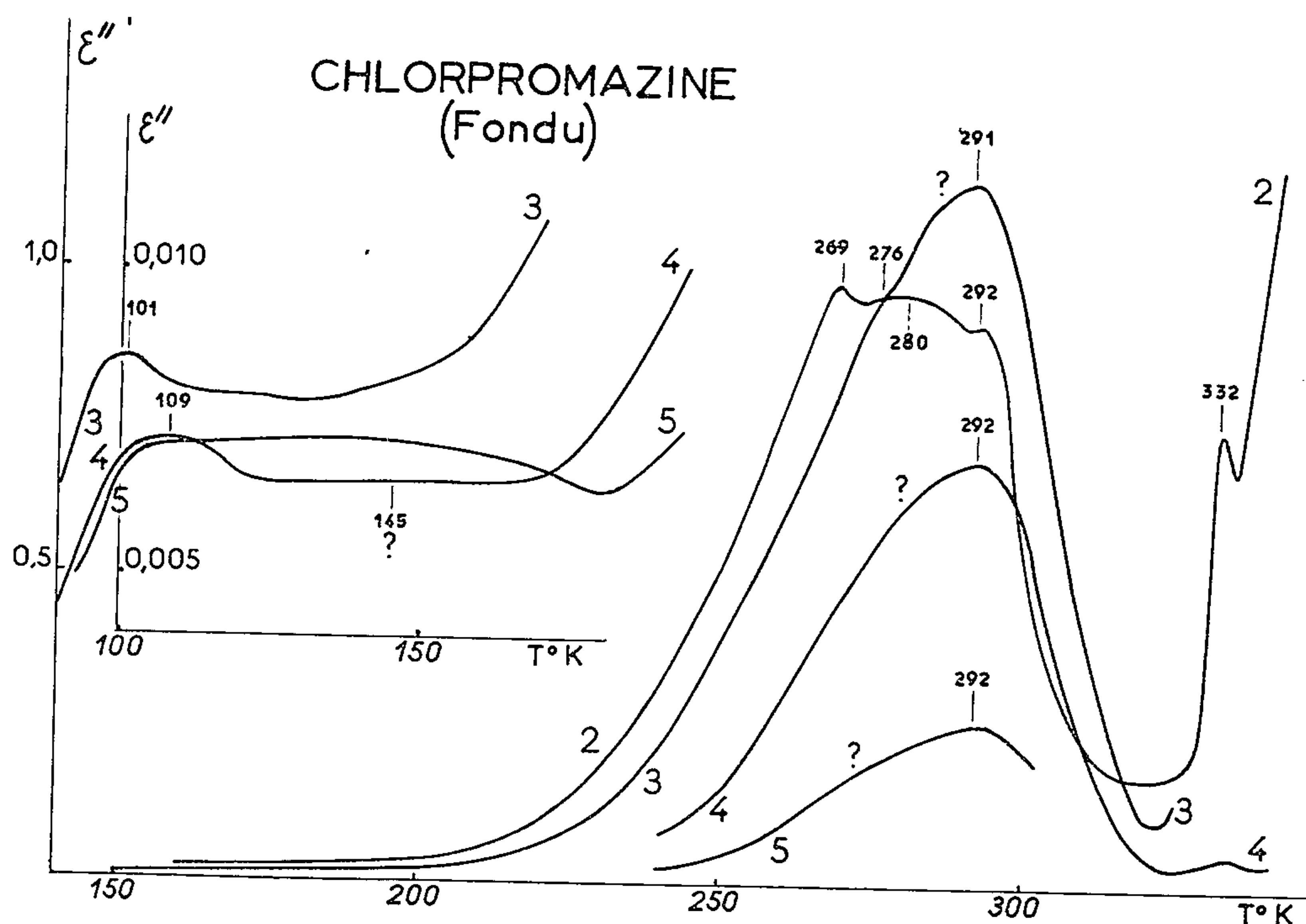


Fig. B″.

3° Les anomalies diélectriques que nous avons décelées vers 269-285°K anomalies que Gutmann et Netschey ne pouvaient étudier pour des raisons purement techniques, correspondent à une énergie d'activation voisine de 2 eV. Or, c'est sensiblement la valeur que Gutmann et Netschey ont déduite de mesures de la conductivité σ en courant continu. Les deux méthodes, conductivité et absorption diélectrique, donneraient ainsi la même valeur, 2 eV *environ, pour la transition entre bande de valence et bande de conduction.*

4° Les niveaux d'énergie situés vers 0,2 et 0,5 eV environ, n'avaient pas été observés. Dans une prochaine Note, nous soulignerons leur intérêt en comparant les résultats relatifs à la chlorpromazine et au thiophène ([1]).

(*) Séance du 15 février 1965.

([1]) Mme M. Freymann, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 326 et 24, 1963, p. 319; *Colloque Ampère*, Genève, 1956; *Colloque Ampère*, Rennes, 1957; *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2061; *Colloque Ampère*, Eindhoven, 1962.

([2]) F. Gutmann et A. Netschey, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 2355.

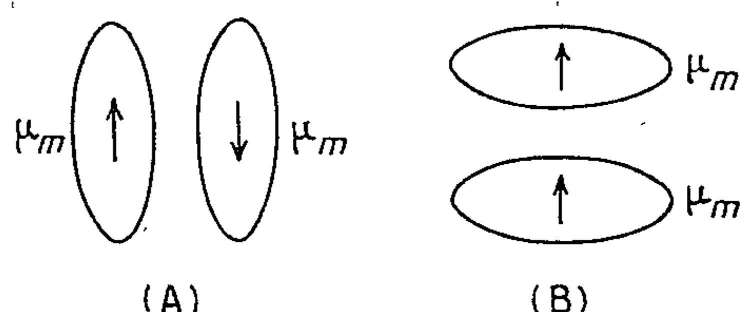
([3]) G. Karremann, I. Isenberg et A. Szent-Györgyi, *Science*, 130, 1959, p. 1191.

(*Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne,*
Faculté des Sciences, 1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la détermination simultanée du moment électrique et de la constante de formation des dimères dans un soluté associé.* Note (*) de M. **Henri Lumbroso**, présentée par M. Paul Pascal.

On a établi une relation simple entre la polarisation spécifique apparente d'un soluté partiellement associé, sa concentration, les valeurs des polarisations spécifiques du monomère et du dimère et la constante de dimérisation. L'application de cette relation permet de déterminer les valeurs de la constante et du moment électrique du dimère.

Dans la mesure des moments dipolaires par la méthode des solutions diluées de P. Debye, on extrapole la polarisation diélectrique, P_2, du soluté pour la dilution infinie (w, concentration massique du soluté, tendant vers la valeur zéro). On attribue la variation $P_2(w)$ à la formation progressive d'édifices multimères, surtout dimères pour les faibles concentrations, dont la forme dépend de celle des molécules monomères. Si l'on assimile à un ellipsoïde la molécule monomère, les édifices dimères auront la forme (A) ou la forme (B) suivant que le moment μ_m est placé suivant le grand axe ou le petit axe de l'ellipsoïde (*fig.* 1).



Si les molécules de soluté sont susceptibles de s'associer par établissement entre elles d'une liaison hydrogène, la forme du dimère peut alors être différente de celles représentées sur la figure 1, la liaison hydrogène intermoléculaire conférant au complexe dimère une configuration déterminée par le fait que les trois atomes A, H et B, de la liaison A—H...B, doivent être collinéaires et la liaison A—H placée suivant l'axe de révolution d'une des orbitales occupées par une des paires libres de l'atome accepteur B ([1]).

Considérons une solution diluée d'un soluté A susceptible de s'auto-associer en formant des bimolécules A_2. Si z_2 désigne le nombre total de particules A, libres ou engagées dans les édifices A_2 ; z_3, le nombre de molécules A combinées, le nombre de molécules de dimère est $(z_3/2)$ et la constante de dimérisation a pour expression

$$K = \frac{z_3\left[z_1 + z_2 - \left(\frac{z_3}{2}\right)\right]}{2\,(z_2 - z_3)^2} = \frac{z_3 Z}{2\,(z_2 - z_3)^2}, \qquad (1)$$

z_1 étant le nombre de molécules de solvant, Z le nombre total de molécules formant la solution ; pour une solution diluée, $Z \sim z_1$.

Si p est la polarisation diélectrique spécifique de la solution, sa polarisation totale a pour expression (les indices s, m et d se rapportent au solvant, au soluté monomère et au soluté dimère, respectivement; $M_d = 2M_m$) :

$$(2)\qquad \frac{z_1 P_s + (z_2 - z_3) P_m + \left(\frac{z_3}{2}\right) P_d}{z_1 + z_2 - \left(\frac{z_3}{2}\right)} = \frac{z_1 M_s + z_2 M_m}{z_1 + z_2 - \frac{z_3}{2}} p.$$

On obtient la valeur, $P_2^*(w)$, de la polarisation totale apparente du soluté, pour une valeur w donnée, en utilisant l'équation

$$(3)\qquad \frac{z_1 P_s + z_2 P_2^*}{z_1 + z_2} = \frac{z_1 M_s + z_2 M_m}{z_1 + z_2} p.$$

Le rapprochement de ces deux équations conduit à la valeur de z_3 :

$$(4)\qquad z_3 = z_2 \frac{P_2^* - P_m}{\frac{P_d}{2} - P_m} = z_2 \frac{p_2^* - p_m}{p_d - p_m};$$

les lettres minuscules se réfèrent aux polarisations spécifiques. En remplaçant z_3 par la valeur indiquée en (4) dans l'expression de la constante de dimérisation K, on a

$$(5)\qquad K = \frac{(p_2 - p_m)(p_d - p_m) z_1}{2 z_2 (p_d - p_2^*)^2} \sim \frac{p_2^* - p_m}{2 f_2} \frac{p_d - p_m}{(p_d - p_2^*)^2}.$$

La valeur de K ne doit naturellement pas dépendre de la fraction molaire f_2 du soluté. Quand f_2 tend vers zéro,

$$(6)\qquad K = \left(\frac{p_2^* - p_m}{w}\right)_0 \left(\frac{w}{f_2}\right)_0 \frac{1}{2(p_d - p_m)} = B_0 \frac{M_m}{M_s} \frac{1}{2(p_d - p_m)},$$

car $\lim(w = 0)\, p_2^* = p_m$. En effet, si l'on pose $x = z_3/z_2$,

$$K = \frac{xZ}{2 z_2 (1 - x)^2}, \qquad \text{d'où} \qquad \frac{x}{(1 - x)^2} = \frac{2 K z_2}{Z};$$

si $z_2 \to 0$, $x \to 0$. En combinant les équations (2) et (3), on peut écrire

$$P_2^* = P_m + x\left(\frac{P_d}{2} - P_m\right).$$

Quand $z_2 \to 0$, $x \to 0$, $P_2^* \to P_m$ et $p_2^* \to p_m$.

Le calcul de B_0 a déjà été donné ([2]). Il est clair que

$$B_0 = \left(\frac{\partial p_2}{\partial w}\right)_0 = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial w}\right)_0,$$

p_2^* étant égal à $p_s + (p_2^* - p_s)/w$ ([3]).

On peut calculer directement la valeur de B_0 à partir des valeurs expérimentales des paramètres α_0, α' et β définis par les relations

$$\varepsilon = \varepsilon_s + \alpha w; \qquad \alpha = \alpha_0 + \alpha' w, \qquad v = v_s + \beta w$$

(ε, v, constante diélectrique et volume spécifique des solutions) [2]

$$\text{(7)} \qquad B_0 = \frac{3}{(\varepsilon_s + 2)^3} \{ v_s[\alpha'(\varepsilon_s + 2) - \alpha_0^2] + \alpha_0 \beta (\varepsilon_s + 2) \}.$$

Compte tenu de ce que, pour une solution diluée, $f_2 \sim w(M_s/M_m)$, la constante de dimérisation exprimée en centimètres cubes par mole, k, a pour valeur

$$\text{(5 bis)} \qquad k = M_s v K = \frac{p_2^\star - p_m}{2w} M_m v \frac{p_d - p_m}{(p_d - p_2^\star)^2};$$

d'où l'on déduit l'expression de $p_2^\star$ ($d = 1/v$)

$$\text{(8)} \qquad p_2^\star = p_m + \frac{2k}{M_m(p_d - p_m)} w d (p_d - p_2^\star)^2,$$

qui montre que, pour la valeur *effective* de la polarisation spécifique du complexe dimère, $p_2^\star$ est une fonction linéaire de la « variable » $y = wd(p_d - p_2^\star)^2$. Pour déterminer p_d (donc P_d, et partant la valeur du moment μ_d) on peut utiliser une méthode suggérée par Bauge et Smith [4], qui, appliquée à la relation (8), consiste à chercher par tâtonnement quelle valeur il faut donner à p_d pour que le graphe de la fonction $p_2^\star(y)$ soit une droite. La pente de cette droite permet de calculer la valeur de k.

Bauge et Smith (*loc. cit.*), par un calcul différent, ont établi la relation

$$\text{(9)} \qquad \alpha = \alpha_m + \frac{2k}{M_m(\alpha_d - \alpha_m)} w d (\alpha_d - \alpha)^2,$$

dans laquelle α, α_m et α_d sont, respectivement, les accroissements de constante diélectrique du solvant apportés par la présence de tout le soluté, la présence de molécules monomères, la présence de molécules dimères : $\alpha = \Delta\varepsilon/w$; $\alpha_m = \Delta\varepsilon_m/w_m$; $\alpha_d = \Delta\varepsilon_d/w_d$ ($\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon_m + \Delta\varepsilon_d$). D'après cette équation, si l'expérience indique que α ne dépend pas de w, k doit être nulle, $(\alpha_m - \alpha_m)$, d et w ne l'étant pas. Le fait que $\partial\alpha/\partial w = \alpha'$ soit nulle devrait donc avoir pour conséquence une non variation de $p_2^\star(w)$ (cette variation, étant imputable à une dimérisation progressive des molécules de soluté, conduit à une valeur *finie* de k), ce qui n'est pas le cas comme le montre l'équation (7). Cette conséquence de l'équation de Bauge et Smith n'est donc pas vérifiée.

Pohl, Hobbs et Gross [5], Bauge et Smith [4] (*voir* ci-dessus), Treiner, Skinner et Fuoss [6] ont proposé d'autres méthodes permettant de déterminer simultanément, à partir de la variation $p_2^\star(w)$, les valeurs de la

constante et du moment des dimères susceptibles de se former à partir de molécules d'un composé dissous dans un solvant inerte.

Remarque. — Dans certains cas, le solvant peut se combiner aux molécules de soluté (7). Si z_2 désigne le nombre total de particules A : libres monomères, engagées dans des dimères A_2, ou combinées aux molécules du solvant, z'_2 le nombre de molécules A combinées au solvant, $z_2 - z'_2$ celui des molécules libres dont une partie forme des dimères A_2, P_l^* la polarisation apparente du soluté non combiné au solvant, P_c la polarisation du complexe A...solvant, il est clair que la polarisation apparente calculée par application de l'équation (3) a pour expression ($x = z'_2/z_2$)

$$P_2^* = P_l^*(1 - x) + x(P_c - P_s).$$

Si le solvant est apolaire et la dimérisation des complexes C peu importante devant celle des molécules libres A (8), la valeur de K *effective* est, en première approximation,

$$K_{app} = (1 - x)K, \qquad \text{puisque} \quad (B_0)_{app} = (1 - x)B_0.$$

Cette dernière relation permet d'estimer la fraction de molécules combinées au solvant (7).

(*) Séance du 8 février 1965.

(1) *Voir* H. Lumbroso, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 132.

(2) Mme J. Barassin et H. Lumbroso, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 863.

(3) S. Sugden, *Trans. Faraday Soc.*, 30, 1934, p. 720.

(4) K. Bauge et J. W. Smith, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 4244.

(5) H. A. Pohl, M. E. Hobbs et P. M. Gross, *J. Chem. Phys.*, 9, 1941, p. 408.

(6) Cl. Treiner, J. F. Skinner et R. M. Fuoss, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 3406.

(7) M. Gomel et H. Lumbroso, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 2200; D. M. Bertin et H. Lumbroso, à paraître.

(8) Ce serait le cas quand le soluté est un « monoacide » (comme le pyrrole) et le solvant une « base » acceptrice de proton.

(*Sorbonne, Chimie générale,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Le système binaire soude-chlorure de sodium.* Note (*) de MM. **Roger Cohen-Adad**, **Charles Ruby** et Mlle **Marie-José Pichon**, présentée par M. Paul Pascal.

Le diagramme des équilibres liquide ⇌ solide, établi par Scarpa puis Antropoff et Sommer, doit être modifié. Aux faibles concentrations en chlorure, on observe une zone de cristaux mixtes entre NaOHα et NaCl. Les courbes de liquidus et de solidus présentent un minimum à 314°C et une péritexie se manifeste à 355°C. La seconde zone de cristaux mixtes, signalée dans la bibliographie, n'est pas certaine. Si elle existe, elle reste limitée à un domaine très étroit, d'amplitude inférieure à 3 % en NaOH. NaOHβ donne, avec NaCl, un eutectoïde à 205°C.

Il est admis, depuis les travaux de Scarpa (1) puis d'Antropoff et Sommer (2) que la soude donne, avec le chlorure de sodium, deux zones de cristaux mixtes : l'une correspond à une solution de NaCl dans NaOHα, l'autre à une solution de NaOH dans NaCl.

Nous avons repris l'étude systématique du système binaire soude-chlorure de sodium dans le but de mieux préciser ces zones.

Les produits utilisés dans ce travail sont NaCl R. P. Prolabo et NaOH R. P. Prolabo. La pureté de la soude a été contrôlée, elle correspond à plus de 99,2 % de NaOH anhydre, les impuretés étant essentiellement l'eau (en majeure partie) et Na_2CO_3.

Pour préparer un mélange, on commence par peser la soude dans un tube d'argent vierge. Après fusion dans un courant d'azote, le chauffage est maintenu 24 h. Le tube laboratoire est ensuite repesé, après refroidissement, pour déterminer la masse de soude anhydre. On ajoute alors NaCl, on fond et on agite le mélange toujours sous courant d'azote. On effectue alors une série de réchauffements et de refroidissements successifs et on enregistre les courbes température-temps.

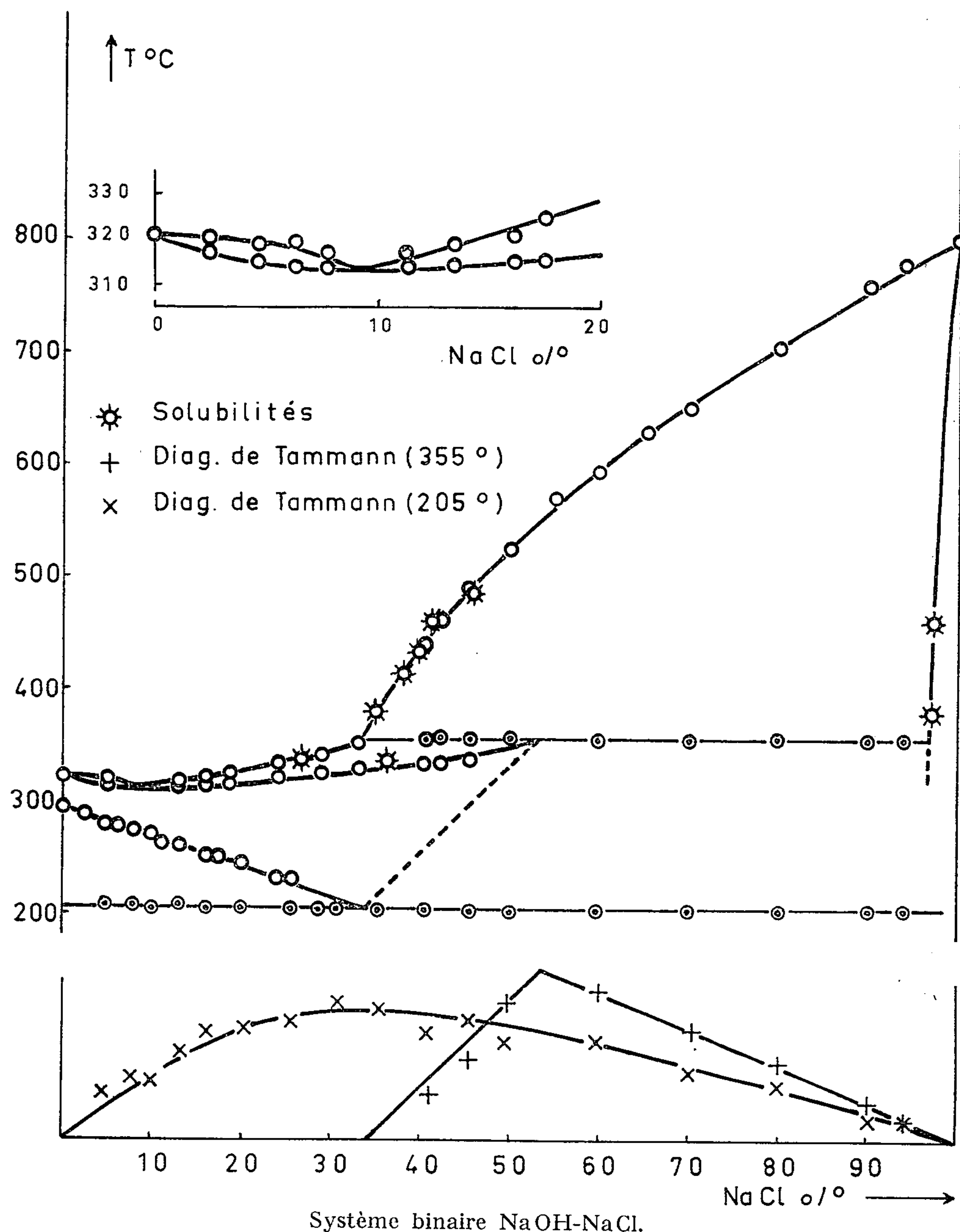
Chaque mélange est utilisé une seule fois. Les accidents thermiques observés sont portés dans un diagramme température-composition pondérale de NaCl (*fig.*).

Les résultats de l'analyse thermique sont complétés par des mesures de solubilité, conduites de façon à préciser, en même temps, les compositions de la phase solide et de la phase liquide en équilibre. Le principe de la méthode employée est simple (3) : à un mélange de composition déterminée, on ajoute une trace d'une impureté radioactive. Cette impureté ne doit pas être adsorbée ni entraînée par le solide. Le corps choisi est du phosphate de sodium marqué au ^{32}P.

L'ensemble est maintenu sous agitation pendant 6 h au moins à une température constante, suffisamment élevée pour qu'un équilibre entre solide et liquide s'établisse. Une partie du liquide est alors prélevée, puis la solution saturée et le résidu sont analysés (dosage de NaOH par H_2SO_4). Leur radioactivité est mesurée au compteur de Geiger-Müller; la mesure de l'activité de la solution et du résidu permet de calculer la quantité de

liquide qui imprègne les cristaux et, par conséquent, la composition de la phase solide en équilibre avec la solution saturée.

Pour tous les mélanges étudiés, on observe, au refroidissement, un palier à 170°C correspondant à un équilibre entre trois solides : NaCl, NaOHβ



Système binaire NaOH-NaCl.

et la solution solide de NaCl dans NaOHα. Sur les courbes de réchauffement, ce palier est décalé en température et se situe à 205°C. Un recuit prolongé (24 h au moins) à une température comprise entre 170 et 205°C permet d'effacer, sur les courbes de refroidissement, le palier bas. La température

de l'eutectoïde est donc 205°C. Le palier à 170°C semble dû à un retard à la cristallisation. Il faut signaler, à ce propos, que les mesures de Scarpa ainsi que celles d'Antropoff ont été effectuées par courbes de refroidissement.

Pour les mélanges les plus riches en soude, on observe une zone de cristaux mixtes. La température de fusion observée s'abaisse progressivement lorsque la concentration en NaCl augmente jusqu'à 9 %; au-delà, elle s'élève. Les courbes de liquidus et de solidus présentent un minimum commun au point de coordonnées 9 % de NaCl et 314°C.

Une mesure de solubilité par la méthode de l'impureté radioactive a permis de confirmer le tracé de la courbe de solidus : à 335°C, la solution saturée titre 26,4 % NaCl en poids et le solide en équilibre 36,2 ± 0,6 %.

D'autre part, la pente à l'origine de la courbe de liquidus est liée à la pente de la courbe de solidus par la relation classique

$$\frac{dx_l}{dT} - \frac{dx_s}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2},$$

où x_l est la fraction molaire de NaCl dans le liquide, x_s celle de NaCl dans le solide en équilibre, ΔH l'enthalpie de fusion de NaOH et T sa température de fusion. En prenant pour ΔH la valeur 1600 kcal/mole ([4]) on trouve que la tangente à l'origine de la courbe de solidus doit passer par le point de coordonnées : 2 % de NaCl et 315°C.

A la température 355°C, une péritexie se manifeste, les trois phases en équilibre étant le solide NaCl, la solution solide (53,5 % de NaCl) et un liquide titrant 33,6 % de NaCl.

Les diagrammes de Tammann relatifs aux paliers 205° et 355°C se prolongent jusqu'à la composition de NaCl pur.

De plus, des mesures de solubilités effectuées par la méthode de l'impureté radioactive, à 380 et 461°C conduisent respectivement à 97,1 ± 3,4 % et 97 ± 1,4 % de NaCl, pour la composition du solide en équilibre avec la solution saturée.

Enfin, si l'on prend pour enthalpie de fusion de NaCl 7 250 cal/mole (les valeurs de la bibliographie sont comprises entre 7 220 et 7 440 cal/mole, [([5]), ([6]), ([7])], on trouve que la tangente à la courbe de solidus, au point de fusion de NaCl (801°C) passe par le point 98,8 % NaCl, 762°C.

On peut donc affirmer que, dans le domaine des concentrations élevées, la zone de cristaux mixtes, si elle existe, reste limitée à une bande très étroite, au voisinage de NaCl pur, d'étendue inférieure à 3 ou 4 % en NaOH.

(*) Séance du 15 février 1965.

([1]) SCARPA, *Atti Lincei*, (5), 24, I, 1915, p. 955.
([2]) ANTROPOFF et SOMMER, *Z. Phys. Chem.*, 123, 1926, p. 162.
([3]) SELVEIT et FLOOD, *Acta Chemica Scandinavia*, 12, 1958, p. 1030.
([4]) VON HEVESY, *Z. Phys. Chem.*, 73, 1910, p. 672.
([5]) PLATO, *Z. Phys. Chem.*, 58, 1907, p. 350.
([6]) HARE, *Phil. Magaz.*, 1924, p. 412.
([7]) W. A. ROTH et W. BERTRAM, *Z. Elektrochem.*, 35, 1929, p. 297.

(*Laboratoire de Chimie propédeutique,*
Faculté des Sciences de Lyon,
43, *boulevard de l'Hippodrome, Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE PHYSIQUE ORGANIQUE. — *Étude par spectrophotométrie infrarouge de l'oxydation photochimique de l'heptanal liquide.* Note (*) de MM. **Jacques Lemaire** et **Michel Niclause** [1], présentée par M. Georges Champetier.

Par spectrophotométrie d'absorption dans l'infrarouge, on cherche à préciser la nature des produits moléculaires (intermédiaires et finals) de photooxydation de l'heptanal liquide, par l'oxygène dissous, vers 3°C et sous irradiation ultraviolette (3 130 Å essentiellement).

Le produit moléculaire primaire d'oxydation thermique ou photochimique, par l'oxygène dissous, d'un aldéhyde RCHO, en phase liquide, est généralement le peracide correspondant RCOOOH [[2], [3]]. Dans le cas particulier de l'éthanal, il est en outre admis [4] qu'une réaction équilibrée d'addition du peracide primaire avec l'aldéhyde en excès conduit ensuite à la formation d'un second produit peroxydique, appelé « peroxyde X », qui se décompose enfin en deux molécules d'acide ou en une molécule d'anhydride et une molécule d'eau.

La spectrophotométrie d'absorption dans l'infrarouge se prêtant bien à l'étude des systèmes en évolution, nous avons utilisé cette technique analytique pour préciser la nature des produits (intermédiaires et finals) de photooxydation de l'heptanal ($C_6H_{13}CHO$) liquide.

Pour cette étude, nous avons employé un spectrophotomètre infrarouge Perkin-Elmer modèle n° 221, travaillant généralement en simple faisceau. Le tétrachlorure de carbone a été utilisé comme solvant. Le spectre d'absorption des solutions a été déterminé dans des cellules en NaCl, d'épaisseur fixe (0,2 ou 1 mm), soigneusement bouchées.

Après séchage, l'heptanal a été purifié par des distillations successives sous pression réduite d'azote R (exempt d'oxygène), puis sous vide.

Nous avons tout d'abord déterminé les spectres d'absorption de l'heptanal, de l'acide heptanoïque et de l'acide perheptanoïque; ce dernier corps a été préparé par oxydation de l'acide heptanoïque par l'eau oxygénée, en milieu sulfurique concentré [5].

De l'heptanal purifié a ensuite été photooxydé, vers 3°C, par barbotage d'oxygène (pression égale à 480 mm de mercure ou à la pression atmosphérique) et sous irradiation ultraviolette (raies 2 967, 3 023 et 3 130 Å, la raie 3130 Å étant la plus intense). Nous avons examiné les modifications du spectre infrarouge au cours de la photooxydation (jusqu'à ce que 10 % au maximum d'aldéhyde ait été consommé) et aussi celles du spectre de l'heptanal partiellement photooxydé, évoluant thermiquement à la température ambiante, en l'absence d'oxygène.

Nos observations peuvent être résumées comme suit.

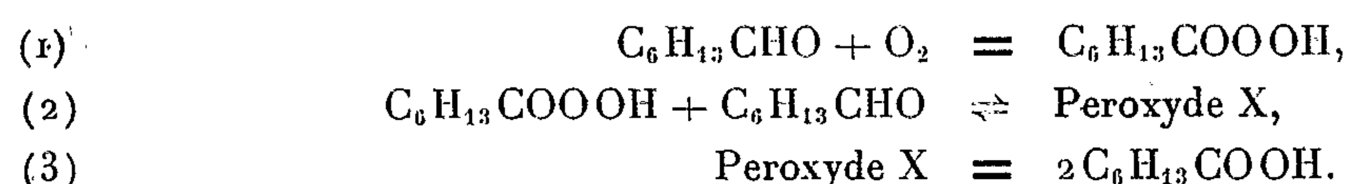
1. Deux bandes (3 280 et 1423 cm^{-1}) se développent dès le début de la photooxydation, puis restent sensiblement constantes; elles décroissent au contraire lors de l'évolution thermique du mélange réactionnel. Ces bandes sont attribuables au *peracide* heptanoïque $C_6H_{13}COOOH$.

2. D'autres bandes (3 618, 3 582, 3 465, 1778, 1762, 1145 et 1080 cm^{-1}) se développent en cours de photooxydation et diminuent lors de l'évolution thermique de l'aldéhyde photooxydé. Ces bandes, qu'on observe également dans le spectre du produit de réaction du peracide avec l'heptanal, sont attribuables au *peroxyde X* de cet aldéhyde.

Une bande à 863 cm^{-1} se développe également en cours de photooxydation et décroît lors de l'évolution thermique de l'heptanal photooxydé; cette bande, qui est attribuée à la vibration de la liaison peroxydique O—O, est due à la fois au peracide et au peroxyde X.

3. Diverses bandes (3 541, 3 000, 1712, 1415, 1287, 1242, 1110 et 940 cm^{-1}) se développent simultanément aussi bien en cours de photooxydation que lors de l'évolution thermique de l'heptanal photooxydé. Ces bandes sont attribuables à l'*acide* heptanoïque essentiellement sous forme dimère (la bande 3 541 cm^{-1}, caractéristique de la vibration de valence de l'OH de l'acide monomère, est de faible importance).

L'évolution du spectre d'absorption infrarouge en fonction du temps est compatible avec la représentation analytique de la réaction globale de photooxydation de l'heptanal, par les équations stœchiométriques et successives :



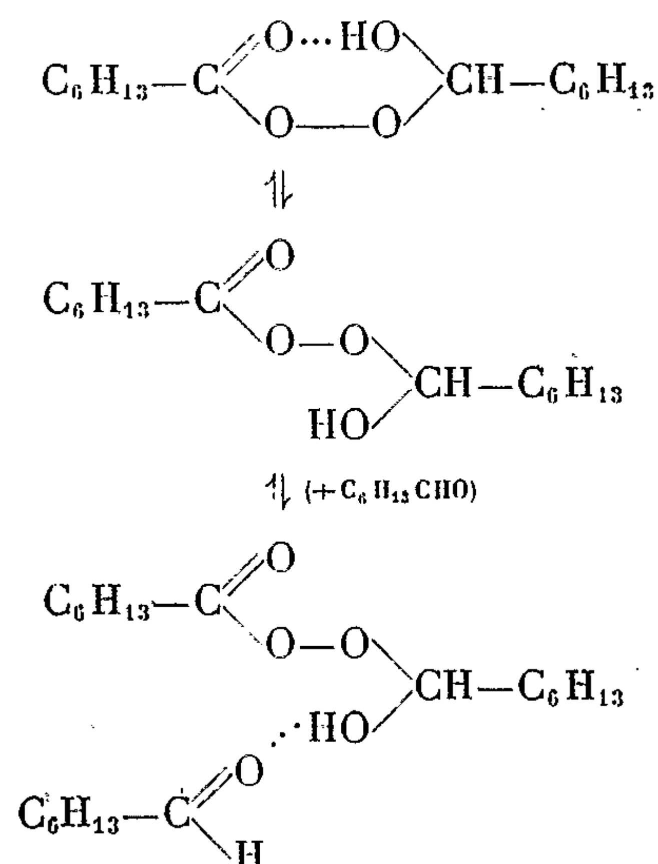
(1) $C_6H_{13}CHO + O_2 = C_6H_{13}COOOH,$

(2) $C_6H_{13}COOOH + C_6H_{13}CHO \rightleftharpoons$ Peroxyde X,

(3) Peroxyde X $= 2\,C_6H_{13}COOH.$

Des méthodes chimiques (iodométriques) d'analyse permettent de confirmer que le peracide heptanoïque n'est pas la seule substance peroxydique présente dans les produits de photooxydation de l'heptanal. En effet, la méthode de Sully (6) permet de doser la totalité des peroxydes présents; au contraire, la méthode de d'Ans et Frey (7) permet de doser sélectivement le peracide. Or, la première méthode donne des résultats numériquement bien supérieurs à ceux de la seconde méthode.

TABLEAU I



Les fréquences des bandes d'absorption attribuées au peroxyde X sont compatibles avec une structure de « vrai peroxyde » (et non d'hydroperoxyde) et suggèrent l'existence d'un équilibre entre trois formes (en présence d'un excès d'heptanal) comme l'indique le tableau I.

(*) Séance du 8 février 1965.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle Nicole Parant.

(2) H. R. Cooper et H. W. Melville, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 1984; T. A. Ingles et H. W. Melville, *Proc. Roy. Soc.* (London), A, 218, 1953, p. 175.

(3) P. Fillet, M. Niclause et M. Letort, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1489; *J. Chim. phys.*, 53, 1956, p. 8.

(4) *Cf.* en particulier : C. E. H. Bawn et J. B. Williamson, *Trans. Faraday Soc.*, 47, 1951, p. 721; B. Philipps, F. C. Frostick Jr et P. S. Starcher, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 5982.

(5) W. E. Parker, C. Ricciuti, C. L. Ogg et D. Swern, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 4037.

(6) B. D. Sully, *Analyst*, 79, 1954, p. 86.

(7) J. D'Ans et W. Frey, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 84, 1913, p. 145.

(*Laboratoires de Chimie générale et de Cinétique chimique,*
E.N.S.I.C. et Faculté des Sciences,
1, rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Interprétation des phénomènes électrochimiques intervenant dans la corrosion intergranulaire des aciers inoxydables austénitiques.* Note (*) de M. **Jacques Voeltzel**, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude de la précipitation intergranulaire du carbure de chrome, dans les aciers inoxydables à 18 % de chrome et 8 % de nickel et ses conséquences sur la structure du métal et sur la sensibilité à la corrosion intergranulaire ont fait l'objet de Notes antérieures [(1), (2), (3)]. Les résultats de ces travaux relatifs à la composition des phases dans les zones voisines des joints de grains dans un acier sensibilisé nous ont conduit à préciser l'activité électrochimique dans ces zones et à reproduire à une échelle macroscopique une électrode composée qui les représente. A partir de là en dépit des approximations faites, nous avons pu prévoir, d'une manière quantitative, la cinétique de dissolution intergranulaire dans le milieu fluonitrique et déterminer, dans divers cas, les mécanismes d'attaque électrochimique.

Les essais qui vont être décrits se rapportent à un acier obtenu par fusion sous vide, contenant 18 % de chrome, 8 % de nickel et 0,15 % de carbone. Cet acier a subi un traitement d'hypertrempe à partir de 1200°C, suivi d'un maintien de 4 h à 750°C. Après ce traitement l'échantillon présente une précipitation de carbure de chrome aux joints des grains et les zones voisines des joints sont appauvries en chrome. Dans ces conditions, les trois électrodes utilisées pour l'analyse des phénomènes de dissolution du joint sont les suivantes :

— une électrode de carbure de chrome du type $M_{23}C_6$ provenant d'extractions effectuées sur l'acier sensibilisé;

— une électrode d'un alliage contenant 10 % de chrome et 8 % de nickel homogénéisé par un traitement de 1 h à 1200°C suivi d'une trempe à l'eau. La composition de cet alliage que nous désignerons par 10-8 est voisine de celle des zones appauvries en chrome;

— une électrode d'un alliage contenant 18 % de chrome et 8 % de nickel — que nous désignerons par 18-8 — ayant subi le même traitement que l'électrode précédente. Elle représente la matrice métallique, en dehors des zones voisines des joints.

Ces électrodes ont été étudiées d'abord séparément, puis couplées électriquement dans une solution fluonitrique (4) maintenue à la température de 70°C.

Les courbes donnant l'évolution du potentiel en fonction du temps permettent de constater (*fig.* 1) qu'un état d'équilibre s'établit rapidement pour l'acier sensibilisé : quelques minutes d'attaque suffisent à stabiliser le potentiel vers $0\,V(H_2)$. On remarque d'autre part l'allure respectivement anodique et cathodique des courbes des électrodes représentant la zone appauvrie en chrome et la matrice métallique.

Les courbes de polarisation enregistrées en coordonnées semi-logarithmiques (*fig.* 2) permettent de retrouver le potentiel d'équilibre de la réaction électrochimique du couple formé de ces deux éléments : il correspond à des courants cathodique et anodique égaux qu'on peut déterminer si l'on connaît le rapport des surfaces de 10-8 et de 18-8 dans le métal étudié. Ce point est lui aussi voisin de $oV(H_2)$. On peut en conclure que durant l'attaque la réaction cathodique consiste dans la réduction des

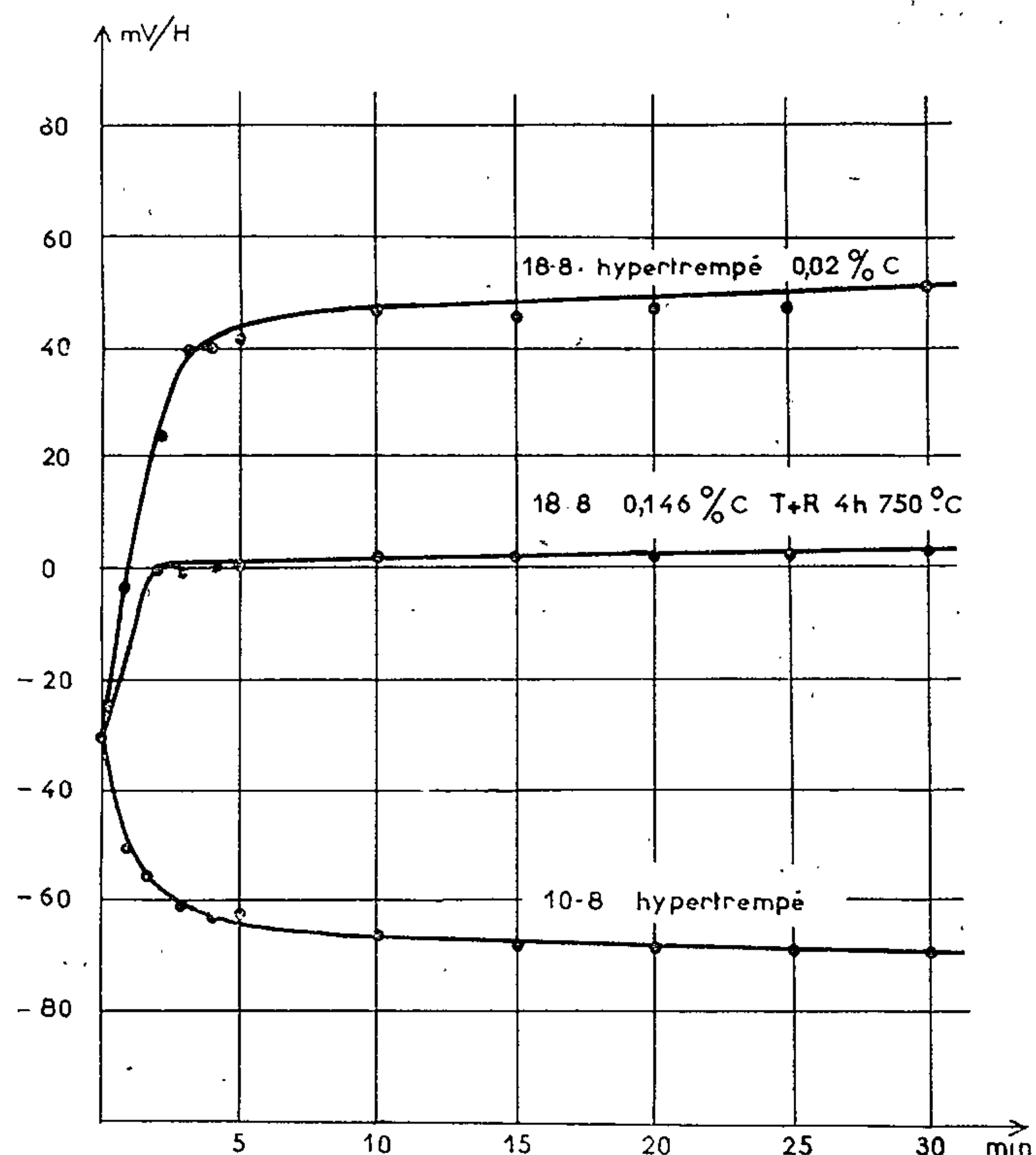


Fig. 1. — Évolution des potentiels en fonction du temps.

ions hydrogène sur le 18-8 et la réaction anodique est la dissolution de l'électrode en 10-8. Ceci revient à dire que dans le métal massif les zones appauvries en chrome se dissolvent pendant que l'hydrogène se dégage dans le centre des grains.

Nous avons déterminé la grosseur des grains de l'acier étudié puis calculé la largeur des zones qui devraient être attaquées le long des joints, pour un courant réactionnel correspondant à celui donné par le diagramme intensité-potentiel au point A. La largeur moyenne ainsi évaluée, qui est de 3 μ environ, correspond bien à celle qu'on peut déterminer par ailleurs par différentes techniques métallographiques et physiques.

Dans le cas où l'acier est passivé avant d'être placé dans le milieu fluonitrique, le potentiel d'équilibre ne s'établit pas à une valeur correspondant au point A mais à une valeur plus élevée correspondant au point C (*fig.* 3).

La raison de ce nouvel équilibre a pu être trouvée en complétant le diagramme par la courbe de polarisation du carbure de chrome $M_{23}C_6$. L'équilibre C résulte d'une réaction anodique de dissolution du 10-8 et du 18-8, compensée par une réduction des ions H^+ sur le carbure. Si i_1, i_2 et i_3 représentent respectivement les valeurs absolues des ordonnées des courbes de polarisation relatives au 18-8, au 10-8 et au carbure et si S_1, S_2, S_3 sont des nombres proportionnels aux aires de ces différentes phases dans l'échantillon massif, le point C est défini par $i_1 S_1 + i_2 S_2 = i_3 S_3$.

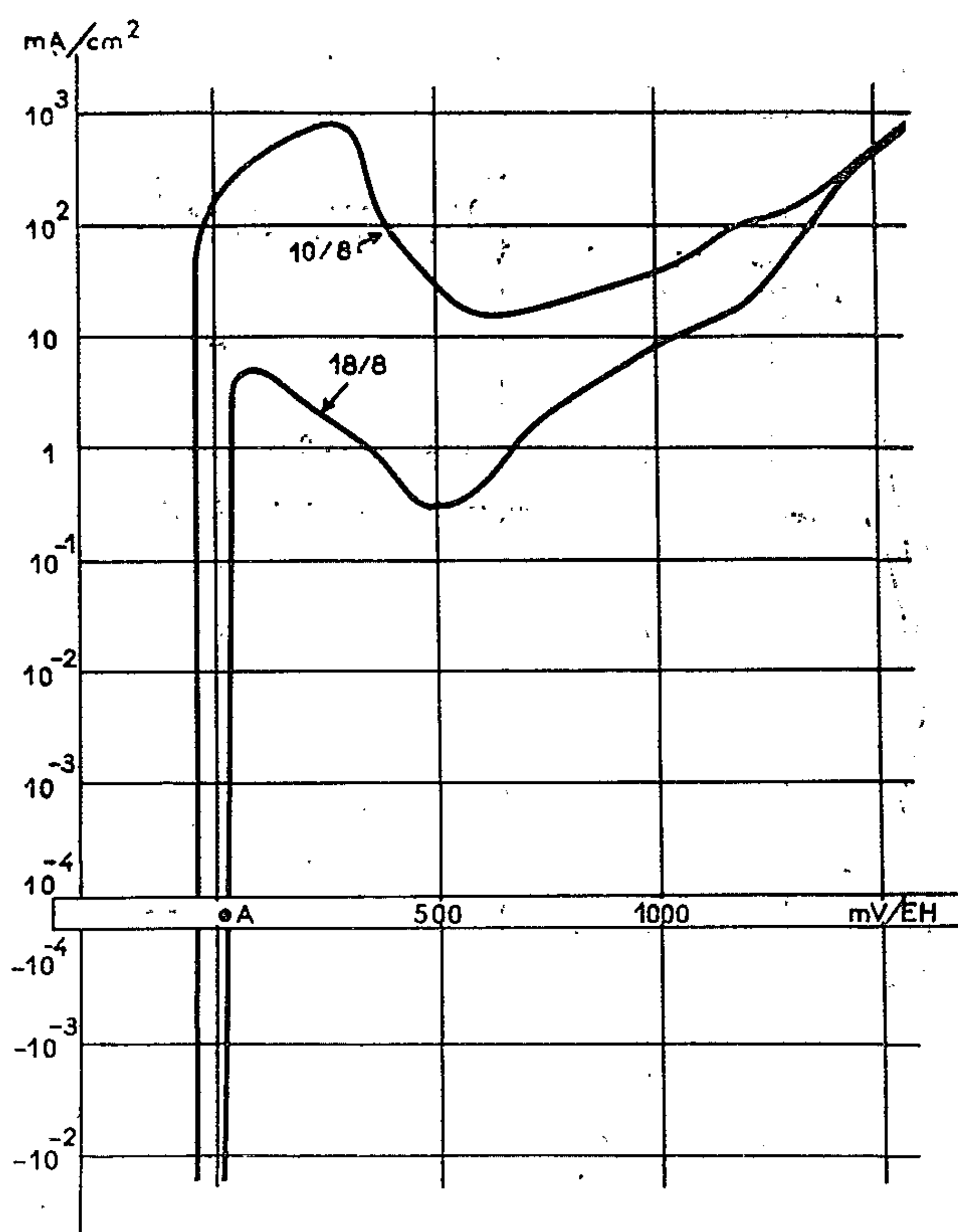


Fig. 2. — Courbes de polarisation du 18-8 et du 10-8.

Du point de vue pratique, ces résultats sont importants puisqu'ils montrent que la détermination de la susceptibilité à la corrosion intergranulaire, par des mesures de perte de poids dans le milieu fluonitrique, n'a un sens que dans le cas où les états de surface des échantillons sont identiques.

Ce mode d'étude n'est pas limité au seul cas traité ici. En particulier, il nous a permis de montrer le rôle joué par les systèmes métalliques d'oxydoréduction dans les mécanismes d'attaque (action des couples $Cu^{++} + 2e \rightleftharpoons Cu^0$ et $Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$ dans les milieux sulfuriques et du couple $Cr^{6+} + 3e \rightleftharpoons Cr^{3+}$ dans le milieu nitrique). De plus, l'action de nombreux facteurs a pu être précisée (température, nature et concentration des réactifs, acidité, etc.).

Cette méthode d'analyse permet donc d'interpréter les phénomènes d'attaque des métaux dus à des hétérogénéités de composition chimique si l'on connaît leur structure et la composition des phases en présence.

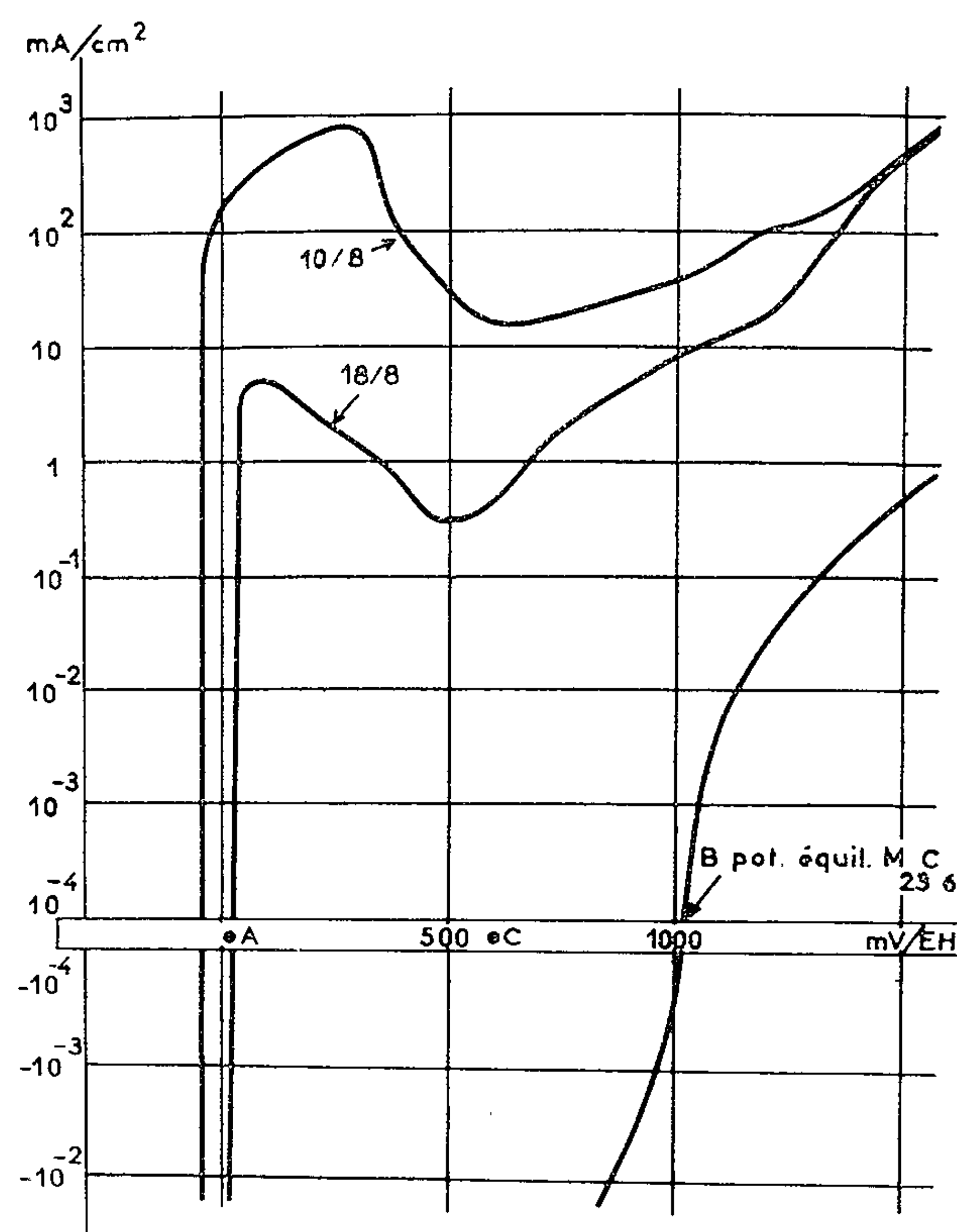


Fig. 3. — Influence du carbure sur le potentiel de corrosion.

Elle semble pouvoir également être appliquée à l'étude de cas pratiques de corrosion pour lesquels elle devrait faciliter la compréhension des mécanismes de dissolution et définir les remèdes à apporter.

(*) Séance du 8 février 1965.

(1) J. Voeltzel et J. Plateau, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2705.

(2) J. Voeltzel et J. Plateau, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1791.

(3) J. Voeltzel et J. Plateau, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2156.

(4) Solution utilisée pour la mise en évidence de la susceptibilité à la corrosion intergranulaire (NH_3H 8 %, FH 2 %, OH_2 90 %) à 70°C.

(*Institut de Recherches de la Sidérurgie,*
185, *avenue du Président Roosevelt, Saint-Germain-en-Laye, Seine-et-Oise.*)

MAGNÉTOCHIMIE. — *Synthèse et étude magnétooptique des thiophosphates des types* $OP(SR)_3$ *et* $SP(SR)_3$. Note (*) de M. **Daniel Voigt**, Mme **Marie-Claire Labarre** et Mlle **Monique Therasse**, présentée par M. Paul Pascal.

On a préparé les esters $OP(SR)_3$ et $SP(SR)_3$, pour $R = C_2H_5$, C_3H_7 et C_4H_9, et mesuré leurs rotations magnétiques. Évaluées par la différence entre ces dernières et la rotation de $P(SR)_3$, les contributions de l'oxygène et du soufre (respectivement — 272 et + 203 μrad) font apparaître la nature bien différente des liaisons $\gtrdot$P—O et $\gtrdot$P—S correspondantes.

La comparaison des phosphites trialcoyliques $P(OR)_3$ avec les phosphates $OP(OR)_3$ d'une part et les thiophosphates $SP(OR)_3$ d'autre part, a permis d'établir que la contribution de l'oxygène et du soufre à la rotation magnétique de ces deux derniers types de composés était respectivement de -218 ± 3 μrad et de $+168 \pm 6$ μrad [(1), (2)].

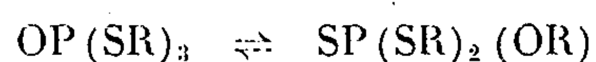
Il nous a paru intéressant d'étendre cette étude au cas des thiophosphates $OP(SR)_3$ et $SP(SR)_3$, en utilisant les rotations magnétiques des trithiophosphites trialcoyliques $P(SR)_3$ qui ont été récemment mesurées (3).

Les esters $OP(SR)_3$ et $SP(SR)_3$ ne sont connus que pour $R = C_2H_5$, bien qu'un brevet de Rattenbury et Costello (4) décrive la préparation de $OP(Sn\text{-}C_4H_9)_3$ à des fins industrielles, sans mentionner cependant l'analyse ou les caractéristiques physiques du produit obtenu.

Les préparations que nous avons effectuées reprennent les principales méthodes de synthèse proposées.

En ce qui concerne $OP(Sn\text{-}C_4H_9)_3$, Rattenbury et Costello font agir le trichlorure de phosphore sur le mercaptan, puis oxydent directement à 110°C le thiophosphite ainsi formé, par un courant d'air.

Ces auteurs annoncent un rendement de près de 90 % mais les esters que nous avons ainsi préparés ($R = C_2H_5$ et $n\text{-}C_4H_9$) ont été fort difficiles à distiller; leur analyse est peu conforme aux résultats attendus et leurs caractéristiques physiques incertaines. Nous avons essayé, en vain, d'améliorer le procédé en éliminant HCl formé par un courant de CO_2, pour éviter la transformation éventuelle de $P(SR)_3$ en $SPH(SR)_2$. Malgré cela, le spectre infrarouge des produits obtenus ne révèle qu'une faible intensité pour la bande d'absorption caractérisant la liaison $P^+—O^-$; une réaction d'isomérisation telle que



$$OP(SR)_3 \rightleftharpoons SP(SR)_2(OR)$$

est sans doute possible dans les conditions où l'on opère.

Pour préparer $OP(SC_2H_5)_3$, Lippert et Reid (5) procèdent à l'oxydation du trithiophosphite d'éthyle par l'eau oxygénée, mais la densité qu'ils indiquent pour l'ester obtenu est supérieure de plus de 1,5 % à celle qui a été déterminée soit par Pischimuka (6), soit par nous-mêmes sur plusieurs

échantillons du même composé. En outre, aucune analyse n'en vient confirmer la pureté; par ailleurs la préparation des trithiophosphites est elle-même délicate, ce qui rend ce procédé peu avantageux. Pischimuka ([6]), Chapman et Saunders ([7]) et plus récemment Mac Ivor et coll. ([8]) ont utilisé l'action de $OPCl_3$ sur C_2H_5SNa. Cette réaction nous a donné de bons résultats, à condition d'utiliser l'éthylthiolate de sodium, obtenu, non comme on le préconise souvent, par action de C_2H_5SH sur C_2H_5ONa ou du sodium sur les disulfures ([9]), mais par l'action directe du sodium sur l'éthylmercaptan. Cette réaction se fait alors très aisément, qu'il s'agisse de l'éthyl-, du propyl- ou du butylmercaptan; il suffit d'opérer dans l'éther anhydre, en atmosphère d'azote bien sec et exempt d'oxygène. En maintenant une vigoureuse agitation, le thiolate prend la forme d'un fin précipité blanc qu'on peut traiter directement par $OPCl_3$.

Après centrifugation à 0°C du NaCl formé, extraction de l'éther au moyen d'un évaporateur rotatif et distillation fractionnée du résidu sous un vide de l'ordre de 1 mm, on obtient le produit désiré avec un rendement de 50 %.

Les principales constantes physiques et les résultats d'analyse des esters ainsi préparés figurent dans les tableaux I et II.

TABLEAU I.

Propriétés physiques.

Composés.	É (°C/mmHg).	d^t exp.	d^t litt.	n_D^t exp.	n_D^t litt.
$OP(SC_2H_5)_3$....	$110/_2$	$1,1746_4^{20}$	$1,1969_0^0$ ([6]) ; $1,1890_4^{25}$ ([5])	$1,570_0^{20}$	$1,5664^{25}$ ([8])
$OP(SC_3H_7)_3$....	$131,5/_{0,9}$	$1,1034_4^{20}$	–	$1,549_7^{20}$	–
$OP(SC_4H_9)_3$....	$166,5/_1$	$1,0552_4^{20}$	–	$1,534_5^{20}$	–
$SP(SC_2H_5)_3$....	$117/_{0,6}$	$1,1880_4^{20}$	$1,2229_0^0$ ([6])	$1,618_0^{20}$	$1,6083^{25}$ ([8]) ; $1,6201^{20}$ ([10])
$SP(SC_3H_7)_3$....	$131\text{-}132/_{0,5}$	$1,1177_4^{20}$	–	$1,587_2^{20}$	–
$SP(SC_4H_9)_3$....	$173/_{0,9}$	$1,0721_4^{20}$	–	$1,566_3^{20}$	–

TABLEAU II.

Résultats des analyses.

Composés.	C % calc.	C % mes.	P % calc.	P % mes.	H % calc.	H % mes.	S % calc.	S % mes.
$OP(SC_2H_5)_3$........	31,28	31,43	13,45	13,62	6,56	6,34	41,76	41,43
$OP(SC_3H_7)_3$........	39,67	39,65	11,37	11,58	7,77	7,74	35,31	–
$OP(SC_4H_9)_3$........	45,82	45,84	9,85	10,09	8,67	8,63	30,58	–
$SP(SC_2H_5)_3$........	29,61	29,27	12,61	12,60	6,09	6,10	52,00	–
$SP(SC_3H_7)_3$........	38,37	37,47	10,94	10,74	7,45	7,34	44,32	44,46
$SP(SC_4H_9)_3$........	43,47	43,59	9,69	9,37	8,06	8,23	38,22	38,80

Pour la préparation des esters $SP(SR)_3$, on peut, par analogie avec ce qui vient d'être décrit, procéder à la sulfuration des trithiophosphites (par S ou $SPCl_3$) ou faire agir le thiotrichlorure de phosphore sur les thiolates [(6), (8)]; nous avons utilisé cette dernière méthode avec succès. Le mode opératoire est le même que celui décrit pour l'action de $OPCl_3$ sur RSNa. Les rendements vont de 50 à 65 %.

Les tableaux I et II rassemblent également les principales données physiques et les résultats d'analyse des composés de cette série que nous avons préparés.

Comme test de pureté supplémentaire, nous avons pu, dans le cas de $OP(SC_2H_5)_3$, identifier le spectre infrarouge du produit préparé avec celui publié par Mac Ivor et coll. (8), et contrôler que les bandes P^+-O^- ont la même fréquence pour ce dernier et pour les échantillons de $OP(S\,n\text{-}C_3H_7)_3$ et $OP(S\,n\text{-}C_4H_9)_3$ que nous avons obtenus.

Indiquons enfin que les réfractions moléculaires expérimentales des six thiophosphates préparés, déterminées selon la formule de Lorenz-Lorentz, coïncident convenablement avec les réfractions moléculaires calculées [systématique de liaisons de Vogel (11) complétée par celle de Sayre (12)] (*cf.* tableau III).

TABLEAU III.

Composés.	R_M^D exp. (ml).	R_M^D calc. (ml).
$OP(SC_2H_5)_3$	$64,4_5$	64,57
$OP(SC_3H_7)_3$	$78,6_1$	78,52
$OP(SC_4H_9)_3$	$92,7_0$	92,46
$SP(SC_2H_5)_3$	$72,6_7$	72,47
$SP(SC_3H_7)_3$	$86,7_7$	86,42
$SP(SC_4H_9)_3$	$100,6_0$	100,36

Les mesures des rotations magnétiques des composés préparés ont été effectuées dans des conditions déjà décrites (13).

La comparaison entre les constantes magnétooptiques des thiophosphates $OP(SR)_3$ ou $SP(SR)_3$ et celles des trithiophosphites $P(SR)_3$ (tableau IV), permet d'évaluer la contribution de l'atome d'oxygène ou de soufre fixé sur l'atome de phosphore. Les valeurs Δ_1 et Δ_2 de cette contribution :

$$\Delta_1 = [\rho]OP(SR)_3 - [\rho]P(SR)_3,$$
$$\Delta_2 = [\rho]SP(SR)_3 - [\rho]P(SR)_3$$

sont portées dans la dernière colonne.

L'examen du tableau IV montre que, comme dans le cas de $OP(OR)_3$ et $SP(OR)_3$ et du reste comme dans celui d'autres composés du type OPX_3 et SPX_3 antérieurement étudiés (X = Cl, OR, OAr) [(1), (2)], la contribution de l'oxygène à la rotation de la molécule $OP(SR)_3$ est fortement négative alors que celle du soufre à la rotation de $SP(SR)_3$ se traduit par un incrément positif important.

TABLEAU IV.

R =	OP(SR)$_3$ ([ρ]$_M$ μrad).	P(SR)$_3$ ([ρ]$_M$ μrad).	Δ (μrad).
C_2H_5	1 666	1 942	− 276
n-C_3H_7	1 881	2 158	− 277
n-C_4H_9	2 106	2 370	− 264
Δ_1 moyen			− 272 ± 5
	SP(SR)$_3$.	P(SR)$_3$	
C_2H_5	2 149	1 942	+ 207
n-C_3H_7	2 352	2 158	+ 194
n-C_4H_9	2 577	2 370	+ 207
Δ_2 moyen			− 203 ± 6

Cette observation met en évidence le fait que la nature des liaisons O—P$\leqslant$ et S—P$\leqslant$ est bien différente. En particulier ce qu'on sait sur l'effet Faraday (14) permet de penser que la contribution négative de l'oxygène doit pouvoir être reliée à une forte polarité de la liaison correspondante.

On ne doit donc pas s'attendre à ce que la nature des ligands X influe de la même façon sur ces liaisons. C'est ainsi que lorsqu'on classe les composés OPX_3 et SPX_3 étudiés par la valeur croissante des contributions magnétooptiques précédemment définies de l'oxygène (Δ_1) et du soufre (Δ_2), la succession est dans l'ordre : pour OPX_3, X = OAr, SR, Cl, et OR; pour SPX_3, X = OAr, Cl, OR et SR.

(*) Séance du 15 février 1965.

(1) D. VOIGT, R. WOLF et M. C. LABARRE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1593.
(2) M. C. LABARRE, R. WOLF et D. VOIGT, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1932.
(3) D. VOIGT et M. C. LABARRE, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4632.
(4) K. H. RATTENBURY et J. R. COSTELLO, U. S. n° 2943-107, 28 juin 1960.
(5) A. LIPPERT et E. E. REID, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 2370.
(6) P. S. PISCHIMUKA, *J. russ. Phys. Chem.*, 44, 1913, p. 1406 et 1554.
(7) N. B. CHAPMAN et B. C. SAUNDERS, *J. Chem. Soc.*, 1948, p. 1010.
(8) MAC IVOR, G. A. GRANT et C. E. HUBLEY, *Can. J. Chem.*, 34, 1956, p. 1611.
(9) H. GILLMAN, *Organic Chemistry*, J. Wiley and Sons, New York, 2e éd., 1954, p. 843.
(10) K. C. BRANNOCK, U. S. n° 2613-224, 7 octobre 1952.
(11) A. I. VOGEL, W. T. CRESSWELL, G. H. JEFFERY et J. LEICESTER, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 514.
(12) R. SAYRE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5438.
(13) F. GALLAIS et D. VOIGT, *J. Chim. phys.*, 51, 1954, p. 56.
(14) F. GALLAIS et D. VOIGT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1935; J.-P. LAURENT, *Ann. Chim.*, [13], 6, 1961, p. 677.

(*Laboratoire de Chimie générale et minérale,*
Faculté des Sciences,
38, *rue des Trente-six Ponts, Toulouse, Haute-Garonne.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Transformation martensitique des alliages* Fe-Ni-Ti. Note (*) de MM. **Yves Honnorat**, **Guy Henry**, **Guy Murry** et **Jack Manenc**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le titane stabilise l'austénite. La martensite formée par transformation au-dessous de la température ambiante a une maille quadratique dont le rapport *c/a* croît en fonction de la teneur en titane. Le caractère quadratique disparaît après une déformation plastique.

Des alliages à base de fer, ayant de très bonnes caractéristiques mécaniques malgré leur très faible teneur en carbone, ont été mis au point ces dernières années. Parmi eux les aciers dits « maraging » comportent plus de 18 % de nickel et un ou plusieurs éléments durcissants tels que le molybdène ou le titane. Les meilleures propriétés mécaniques sont obtenues après un traitement thermique d'austénitisation, une trempe, puis un revenu vers 450°C qui confère à la martensite produite une dureté importante sans grand changement de volume [([1]), ([2]), ([3])].

Nous étudions les conditions de formation de cette martensite pour des alliages qui contiennent 18, 25 et 30 % en poids de nickel et dont la teneur en titane est comprise entre 2,5 et 7 % en poids. Le tableau I en donne la composition. Ils sont préparés par fusion sous vide de métaux purs. Leur teneur en carbone est inférieure à 0,003 %, celle en oxygène n'excède pas 0,010 %. Ces deux éléments ne peuvent donc distraire qu'une faible partie du titane de son rôle dans le durcissement.

TABLEAU I.

Composition des alliages.

	N° de l'alliage.									
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10
Ni (%)	18	18	18	25	25	25	30	30	30	30
Ti (%)	2,5	5	6,5	2,5	5	6	2,5	4	5	7

Les échantillons sont homogénéisés, après une déformation de 50 % par laminage, au cours d'un traitement qui dure 16 h à 1 100°C, sauf en ce qui concerne les alliages qui contiennent 7 % de titane pour lesquels la température d'homogénéisation est de 1250°C. La trempe est effectuée dans l'eau à la température ambiante. Les méthodes d'étude employées sont la micrographie, la diffraction des rayons X, la dilatométrie et la mesure de la dureté.

Les alliages à 18 % de nickel, quelle que soit leur teneur en titane, sont partiellement transformés en martensite au cours du refroidissement jusqu'à la température ambiante.

L'austénite des alliages à 25 % de nickel est plus stable. Seul l'alliage n° 4 contient de la martensite à 20°C. Les alliages n°s 5 et 6 ont un point M_s

situé au-dessous de la température ambiante; ils se transforment au cours d'un refroidissement jusqu'à la température d'ébullition de l'azote. Aucun des alliages à 30 % de nickel ne se transforme au-dessus de la température ambiante et les deux plus riches en titane (nos 9 et 10) restent austénitiques à la température de l'hélium liquide. Le tableau II résume ces résultats. Il comporte les températures des points M_s, à $\pm$ 10°C près, des alliages pour lesquels ce point se situe entre 20 et — 196°C. La détermination en a été faite à l'aide d'un dilatomètre absolu ([4]).

TABLEAU II.

Température de la transformation martensitique M_s.

	N° de l'alliage.									
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
M_s (°C)...		>20			—60	—90	—50	—120	<—196	

La martensite ainsi formée dans les alliages dont le point M_s est situé au-dessus de 20°C a une maille de structure cubique centrée. Cependant les raies de diffraction des rayons X sont larges. Les alliages qui se transforment à plus basse température ont une martensite dont la maille a une structure quadratique. Les valeurs des paramètres des mailles de ces derniers alliages sont consignées dans le tableau III.

TABLEAU III.

Paramètres des mailles des alliages nos 5 à 8.

	N° de l'alliage.			
	5.	6.	7.	8.
a (Å)	2,854	2,860	2,861	2,864
c (Å)	2,898	2,907	2,887	2,898
$\frac{c}{a}$	$1,015_5$	$1,016_4$	1,009	1,012

On remarque que le rapport *c*/*a* augmente en fonction de la teneur en titane.

On arrive à provoquer la transformation partielle des alliages nos 9 et 10 en leur faisant subir un laminage suivi d'une trempe dans l'azote liquide. La martensite ainsi obtenue est cubique. De plus le caractère quadratique de la martensite des alliages nos 5 à 8 n'est pas stable. En effet si un échantillon d'alliage n° 5 transformé a subi une réduction d'épaisseur de 50 %, la maille n'est plus quadratique. D'autre part pour un autre échantillon de ce même alliage, préalablement transformé, puis traité pendant 64 h à 300°C, les raies de diffraction de la martensite ne sont plus dédoublées, mais seulement élargies. Le diagramme de diffraction ne comporte pourtant pas de réflexion correspondant à un précipité.

Ces résultats montrent donc :

— qu'une forte teneur en titane stabilise l'austénite, ce qui est en accord avec un travail récent (5);

— que la martensite produite par une transformation qui débute à très basse température a une maille de structure quadratique. Celle-ci n'est pas la structure stable qui serait cubique centrée, comme c'est le cas pour les aciers inoxydables sans carbone et sans azote [(6), (7)]. En effet, une déformation ou un revenu à basse température fait disparaître le dédoublement des raies de diffraction.

(*) Séance du 8 février 1965.

(1) X. Wache et P. Legendre, *La Métallurgie et la construction mécanique*, II, 1964.
(2) R. E. Decker, J. T. Eash et A. J. Goldman, *Revue du Nickel*, n° 2, 1962, p. 27.
(3) J. Pitaud, *Revue du Nickel*, n° 6, 1963, p. 131.
(4) A. Constant, *C. I. T. du C. D. S.*, n° 8, 1956, p. 1625-1635.
(5) R. B. G. Yeo, *Trans. A. I. M. E.*, 227, août 1963, p. 884.
(6) R. P. Reed, *Acta Metal.*, 10, 1962, p. 865.
(7) J. Montuelle et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 155.

(*IRSID*, 185, *rue Président Roosevelt*,
Saint-Germain-en-Laye, *Seine-et-Oise*.)

CHIMIE-PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Variations de la température de transition vitreuse du polystyrolène en fonction de la concentration en plastifiant.* Note (*) de MM. **Gérard Braun** et **André J. Kovacs**, présentée par M. Georges Champetier.

En mesurant les températures de transition vitreuse de deux séries d'échantillons de polystyrolène plastifié, couvrant chacune toute la gamme des concentrations, nous avons observé une discontinuité dans la variation de cette température en fonction de la concentration du diluant. Ce résultat est en accord avec une théorie récemment proposée par les auteurs.

Depuis les travaux de Gordon et Taylor [1], nombre de théories ont été proposées pour expliquer les variations de la température de transition vitreuse $T_{g,x}$ d'un système binaire à répartition statistique, copolymère ou homopolymère plastifié, en fonction de la concentration x de l'un de ses constituants [2]. Les expressions obtenues entraînent toutes une variation continue de $T_{g,x}$, variation qui, de plus, est monotone dans la mesure où l'on néglige les interactions entre les divers composants du système.

En réexaminant le problème de la plastification des homopolymères amorphes, nous avons montré [3], sur la base de quelques hypothèses simples, qu'on doit observer une discontinuité dans la variation de $T_{g,x}$ en fonction de x, si l'intervalle entre la température de transition vitreuse $T_{g,2}$ du polymère et celle $T_{g,1}$ du solvant est suffisamment étendu.

Nous avons en effet admis que, lors du refroidissement d'un liquide surfondu, la transition vitreuse se manifeste au moment où le retard des réarrangements moléculaires atteint une valeur τ_g qui est du même ordre de grandeur que le retard à l'équilibre thermique. Pour une vitesse de refroidissement donnée on peut donc écrire, aux températures de transition respectives du solvant, du polymère et du mélange polymère-solvant :

$$\tau_{g,1} = \tau_{g,2} = \tau_{g,x}. \tag{1}$$

L'application de la relation de Doolittle [[4], [5]] entraîne une variation de ces retards de la forme

$$\tau = a \exp\left(\frac{b}{f}\right), \tag{2}$$

dans laquelle f est la fraction libre du volume, soit

$$f = \frac{v - v_0}{v} = \frac{v_f}{v}, \tag{3}$$

où

v est le volume spécifique;

v_f le volume « libre » par unité de masse;

v_0 le volume « occupé » par unité de masse, c'est-à-dire le paramètre essentiel qui régit les variations de τ;

a une constante qui a les dimensions d'un temps;
b un facteur sans dimensions, de l'ordre de l'unité.

Nous avons admis que ce dernier facteur varie linéairement avec la concentration (en volume) x du diluant dans le mélange, de sorte qu'on ait

$$b_x = x b_1 + (1 - x) b_2. \tag{4}$$

L'hypothèse de l'additivité des volumes occupés et celle de la variation thermique linéaire des fractions libres de volume du solvant et du polymère entraînent alors deux relations entre $T_{g,x}$ et x, soient :

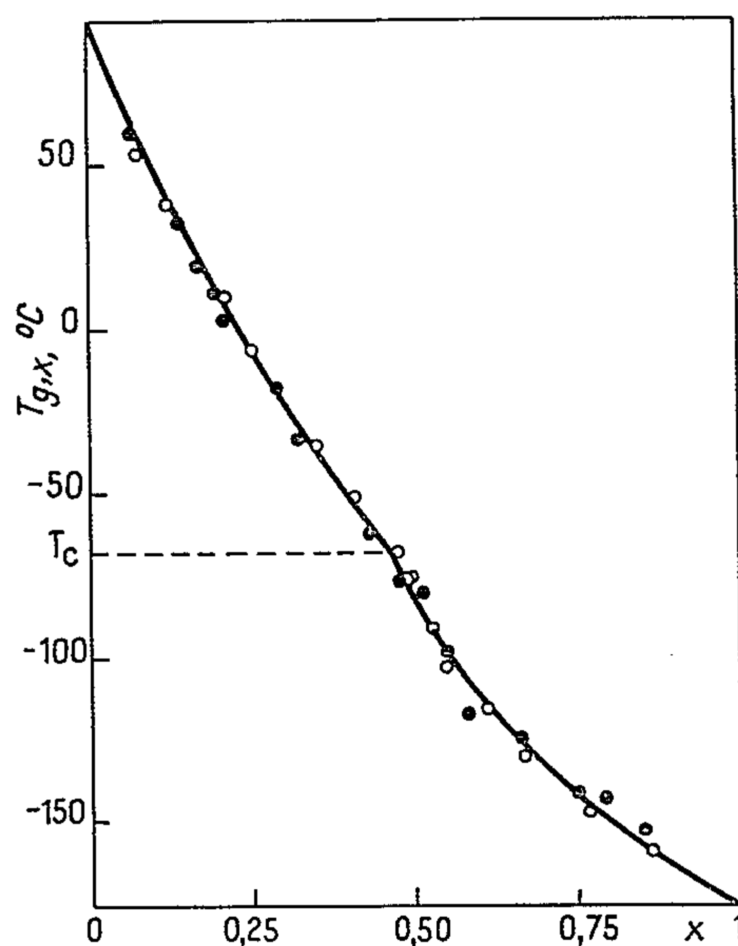
pour $T_{g,x} \geq T_c$:

$$x \Delta\alpha_1 (T_{g,x} - T_{g,1}) + (1 - x) \Delta\alpha_2 (T_{g,x} - T_{g,2}) = kx(1 - x); \tag{5}$$

pour $T_{g,x} \leq T_c$:

$$x \Delta\alpha_1 (T_{g,x} - T_{g,1}) - (1 - x) f_{g,2} = kx(1 - x). \tag{6}$$

T_c est la température à laquelle la dérivée $dT_{g,x}/dx$ subit une discontinuité et où la fraction libre de volume f_2 du polymère pur s'annule;
$f_{g,2}$ est la valeur de cette dernière fraction à la température $T_{g,2}$;
$\Delta\alpha_1$ et $\Delta\alpha_2$ représentent la différence entre les coefficients de dilatation du liquide et du verre, de part et d'autre de la température de transition, pour le solvant et le polymère respectivement;
k désigne une constante caractéristique des interactions entre les deux composants du système à $T_{g,x}$.



Nous avons tenté de mettre en évidence, expérimentalement, cette discontinuité dans deux systèmes polymère-diluant : le polystyrène (PS) plastifié par le toluène (Tol), d'une part, et par la méthyl-éthyl-cétone (MEC), d'autre part. Ces deux solvants ont été choisis en raison

de leur basse température de transition vitreuse et de leur réactivité différente vis-à-vis du polymère, le premier étant un « bon » solvant de PS et le second un « mauvais ».

Pour chacun des systèmes étudiés, nous avons préparé une quinzaine d'échantillons de composition variée, couvrant toute la gamme des concentrations. La température de transition vitreuse de ces échantillons a été déterminée soit par dilatométrie, soit par analyse thermique différentielle, selon des techniques décrites par ailleurs ([3]).

La confrontation des résultats expérimentaux avec notre théorie nécessite, outre la détermination de $T_{g,x}$ pour chacun des mélanges de concentration x, la connaissance des divers paramètres des équations (5) et (6), à savoir $T_{g,1}$, $T_{g,2}$, $\Delta\alpha_1$, $\Delta\alpha_2$, k et $f_{g,2}$. Parmi ceux-ci, trois ($T_{g,2}$, $\Delta\alpha_2$ et $f_{g,2}$) caractérisent le polymère, deux ($T_{g,1}$ et $\Delta\alpha_1$) se rapportent au solvant, tandis que k mesure les interactions entre les deux constituants du mélange.

$T_{g,2}$ et $\Delta\alpha_2$ peuvent être directement mesurés par dilatométrie; par contre $f_{g,2}$ est une grandeur non directement accessible à l'expérience et dont la détermination est précisément l'un des buts de ces travaux.

Nous n'avons pu mesurer ni $T_{g,1}$, ni $\Delta\alpha_1$ n'ayant réussi à vitrifier aucun des deux solvants utilisés. $T_{g,1}$ peut cependant être déterminé par extrapolation à $x = 1$ de la courbe représentant les variations de $T_{g,x}$ en fonction de $(1 - x)/x$ aux basses températures [*cf.* éq. (6)].

Nous avons donc trois paramètres ajustables ($\Delta\alpha_1$, $f_{g,2}$ et k), dont nous avons déterminé les valeurs qui satisfont au mieux les relations théoriques (5) et (6) et le résultat des mesures de $T_{g,x}$.

La méthode d'identification des données expérimentales avec les expressions théoriques a été publiée récemment ([3]).

Les résultats obtenus pour les deux systèmes étudiés sont résumés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Paramètres.	Unités.	PS-Tol.	PS-MEC.
$T_{g,2}$ (1)	°C	+ 94	+ 94
$T_{g,1}$ (2)	°C	−167	−176
$10^4\,\Delta\alpha_2$ (1)	deg^{-1}	3,5	3,5
$10^4\,\Delta\alpha_1$ (3)	deg^{-1}	7,2	6,7
$10^2\,k$ (3)	-	1	1,25
$10^2 f_{g,2}$ (3)	-	5,34	5,67
T_c (4)	°C	− 59	− 68

(1) mesuré; (2) extrapolé; (3) calculé par identification; (4) cette valeur résulte de celles de $T_{g,2}$, $\Delta\alpha_2$ et $f_{g,2}$.

Les valeurs numériques des paramètres ajustables sont en accord avec les mesures ou les prévisions d'autres auteurs [([6]) à ([10])].

Sur la figure 1 nous avons tracé, pour le système PS-MEC, les courbes théoriques qui résultent des équations (5) et (6), en y substituant les valeurs des paramètres figurant dans le tableau I. Les points expérimentaux, représentés sur la figure par des points blancs, se placent convenablement

sur ces courbes et mettent en évidence l'existence indéniable de la discontinuité prévue par la théorie.

Les points noirs de la figure représentent les températures $T_{g,x}$ pour le système PS-Tol. Afin de rendre la figure plus lisible, les courbes théoriques correspondantes ont été omises. La discontinuité se situe au voisinage de celle obtenue avec MEC; l'écart de 10°C entre les températures T_c (tableau I) ne devrait pas être considéré comme significatif, les erreurs de mesures ne permettant pas de localiser T_c mieux qu'à 5°C près.

Rappelons que T_c désigne théoriquement la température à laquelle s'annule le volume libre du polymère (en équilibre thermodynamique) et dont nous rapportons ici la première manifestation expérimentale.

(*) Séance du 1er février 1965.

(1) M. Gordon et J. S. Taylor, *J. Appl. Chem.*, 2, 1952, p. 493.

(2) E. Jenckel et R. Heusch, *Kolloïd Z.*, 130, 1953, p. 89; L. Mandelkern, G. M. Martin et F. A. Quinn, Jr, *J. Res. Nat. Bureau of Stds*, 58, 1957, p. 137; E. A. Di Marzio et J. H. Gibbs, *J. Polymer. Sc.*, 40, 1959, p. 121; F. N. Kelley et F. Bueche, *J. Polymer. Sc.*, 50, 1961, p. 549; G. Kanig, *Kolloïd Z. u. Z. für Polymere*, 190, 1963, p. 1; E. A. Di Marzio et J. H. Gibbs, *J. Polymer. Sc.*, A, 1, 1963, p. 1417.

(3) G. Braun et A. J. Kovacs, *Compte rendu du Congrès sur la Physique des solides non cristallins*, Delft, juillet 1964 (sous presse). North-Holland Publ. Co, Amsterdam, 1965.

(4) A. K. Doolittle, *J. Appl. Phys.*, 22, 1951, p. 1471.

(5) M. L. Williams, R. F. Landel et J. D. Ferry, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 3701.

(6) A. J. Kovacs, *Thèse*, Faculté des Sciences, Paris, 1954.

(7) I. Prigogine, *The molecular theory of Solutions*, North-Holland Publ. Co, Amsterdam, 1957.

(8) M. Griffel, R. S. Jessup, J. A. Cogliano et R. P. Park, *J. Res. Nat. Bureau of Stds*, 52, 1954, p. 217.

(9) J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, Wiley and Sons, New York, 1961.

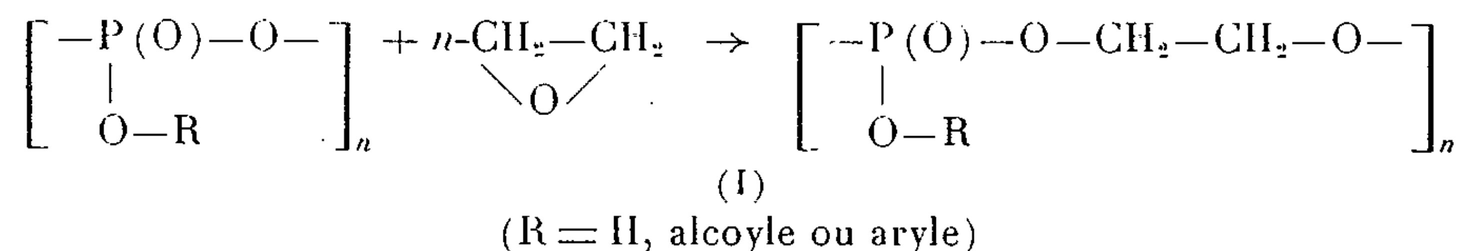
(10) G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti et G. Maraglio, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 1708.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules,*
6, *rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Synthèse de polyesters phosphoriques par action de l'oxyde d'éthylène sur le polyphosphate d'éthyle.* Note (*) de MM. **Aurélio Munoz, Jacques Navech** et **Jean-Pierre Vives**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action de l'oxyde d'éthylène sur le polyphosphate d'éthyle peut conduire à des polyesters phosphoriques dont l'enchaînement contient des groupements polyoxyéthylènes liés à des groupements esters phosphoriques et à des groupements acides phosphoriques. L'acidité du polyphosphate d'éthyle utilisé est responsable des réactions secondaires observées.

Le pont époxydique, en particulier dans l'oxyde d'éthylène, est sensible à l'action des groupements P(O)—OH. Il se pourrait qu'il réagisse aussi avec le groupement pyrophosphorique P(O)—O—P (O), ce qui donnerait le moyen de passer des polyphosphates minéraux ou organiques à des polyesters phosphoriques selon le schéma :



(I)
(R = H, alcoyle ou aryle)

Nous étudions ici l'action de l'oxyde d'éthylène sur le polyphosphate d'éthyle (IV). Le polyphosphate d'éthyle a été préparé par polycondensation de l'hydrolysat partiel du dichlorure d'éthylphosphoryle suivant le mode opératoire décrit dans une Note précédente ([1]).

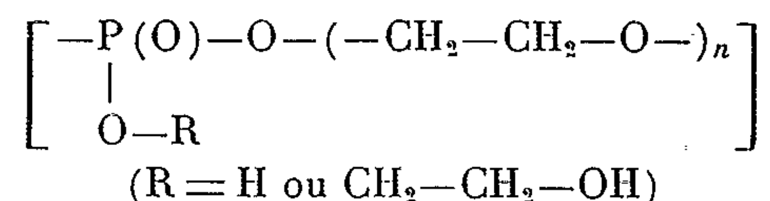
Dans 60 g de polyphosphate d'éthyle, nous avons fait passer un courant d'oxyde d'éthylène. La masse, très visqueuse au début, augmente de volume et devient plus fluide tandis que la température s'élève à 70°C. Le mélange réactionnel est refroidi. On continue à faire passer le courant d'oxyde d'éthylène pendant 2 ou 3 h. L'excès d'oxyde d'éthylène est ensuite éliminé sous pression réduite. Le produit ainsi obtenu est un liquide très visqueux, très peu soluble dans le benzène, partiellement soluble dans l'eau et l'alcool. Une extraction à l'alcool permet de séparer deux fractions, l'une soluble dans l'alcool, l'autre insoluble.

Étude de la fraction soluble dans l'alcool. — Une analyse chromatographique bidimensionnelle (solvants : pour la première dimension, alcool-ammoniacal; pour la deuxième, butanol-acétique) sur papier Arches n° 302 ne fait apparaître qu'une seule tache.

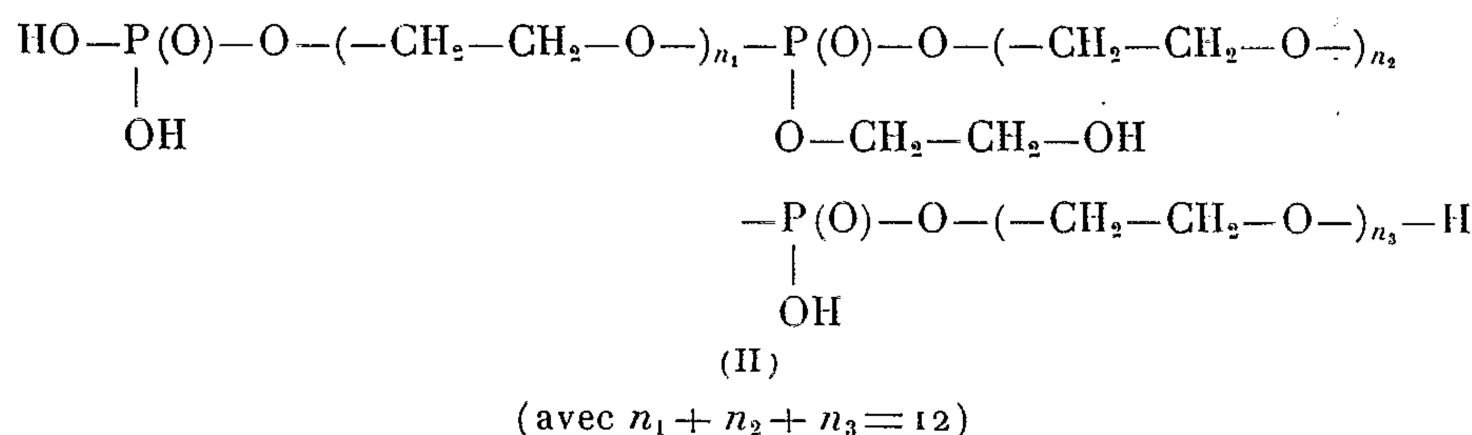
Analyse : trouvé %, P 14,48; C 33,03; H 6,17.

Un dosage potentiométrique de la solution aqueuse de cette fraction met en évidence deux acidités : la première correspond à un pourcentage de 3,15 en groupements OH acides; la deuxième à 0,55 % de ces mêmes groupements. Si l'on suppose que la deuxième acidité est due à des groupements OH terminaux, on peut calculer la masse moléculaire : elle est environ de 3 000.

Pour établir un motif moyen compatible avec ces résultats, il est nécessaire de faire intervenir un enchaînement de groupements acides phosphoriques (certains estérifiés par des groupements 2-hydroxyéthyles) et polyoxyéthylènes selon le schéma :



Nous pouvons ainsi envisager une formule topochimique telle que



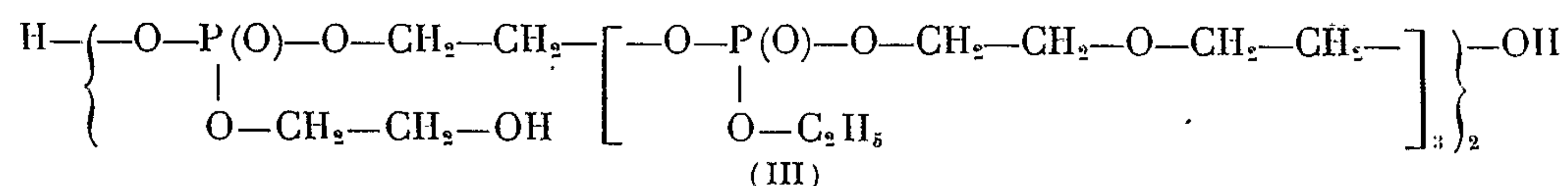
Les pourcentages calculés (P 14,54; C 33,77; H 6,16; OH acides 3,18) sont alors très proches des résultats analytiques trouvés.

Étude de la fraction insoluble dans l'alcool. — Une analyse chromatographique bidimensionnelle met en évidence une tache unique. Un dosage potentiométrique de la solution aqueuse de cette fraction ne fait apparaître qu'une seule acidité correspondant à un pourcentage de 1,33 en groupements OH acides.

Analyse : trouvé %, P 16,14; C 34,6; H 6,05.

En supposant que l'acidité des solutions aqueuses est due à des groupements OH terminaux, on calcule que la masse moléculaire de cette fraction est environ de 1300.

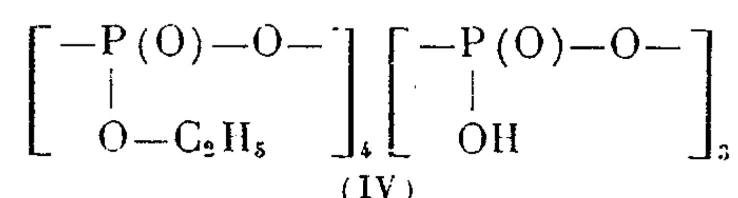
La formule qui paraît le plus compatible avec les résultats trouvés semble être :



Les pourcentages calculés (P 16,33; C 34,78; H 6,45) sont alors très proches des pourcentages trouvés. Ce schéma comporte, comme le schéma (II) proposé pour la fraction soluble dans l'alcool, des enchaînements polyoxyéthylènes, mais liés ici uniquement à des groupements esters phosphoriques neutres (phosphates d'éthyle ou de 2-hydroxyéthyle).

Discussion de ces résultats. — Aucune des deux fractions n'est constituée par le produit que faisait prévoir le mécanisme de réaction imaginé primitivement. Toutefois, la présence de groupements acides phosphoriques, de groupements esters phosphoriques de 2-hydroxyéthyle

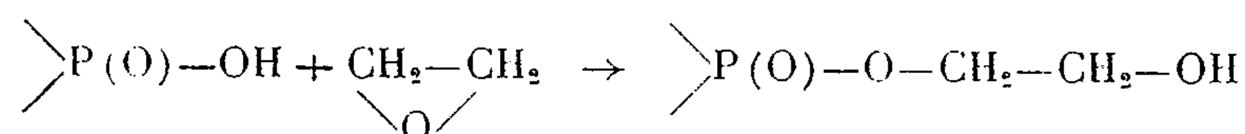
P—O—CH_2—CH_2—OH et d'enchaînements (—CH_2—CH_2—O—)$_p$ peut s'expliquer par la structure même du polyphosphate d'éthyle utilisé. En effet, ce polyphosphate a pour motif moyen [2]



La polymérisation de l'oxyde d'éthylène s'explique alors parfaitement : elle est catalysée par les groupements acides. Ce sont donc des groupements polyoxyéthylènes assez courts



qui réagissent sur les liaisons pyrophosphoriques. Les groupements esters phosphoriques P—O—CH_2—CH_2—OH peuvent se former par action de l'oxyde d'éthylène sur les groupements acides phosphoriques selon le schéma :



Enfin les groupements acides phosphoriques engagés dans l'enchaînement macromoléculaire seraient des groupements P—OH du polyphosphate d'éthyle qui n'auraient pas été attaqués par l'oxyde d'éthylène.

On voit l'intérêt qu'il y aurait à utiliser des polyphosphates organiques entièrement neutres ou des polyphosphates minéraux afin d'obtenir des polyesters phosphoriques plus homogènes. De telles recherches sont en cours, en utilisant en plus de l'oxyde d'éthylène des époxydes plus complexes.

(*) Séance du 15 février 1965.

(1) A. Munoz et J.-P. Vives, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4017.

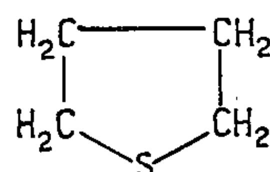
(2) A. Munoz, *Thèse*, en préparation.

(*C. N. R. S., Laboratoire Chimie-Physique II,
Nouvelle Faculté des Sciences,*
118, *route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne*
et *Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S.,*
1, *Place Aristide Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

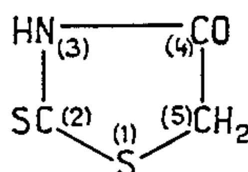
CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude physicochimique de composés hétérocycliques dérivant de la thiazolidine.* Note (*) de MM. **Maurice-Louis Girard** et **Claude Dreux**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'application de méthodes d'analyse physicochimique permet de préciser les propriétés de certains dérivés de substitution de la thiazolidine : processus de réduction chimique et électrochimique, modalités d'apparition de tautomères, scission hydrolytique de l'hétérocycle.

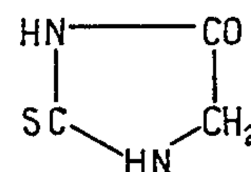
Les hétérocycles, dérivés de la thiazolidine (I) par substitution en position 2 et 4, ont déjà fait l'objet de nombreux travaux. L'un de nous, en particulier, a pu utiliser l'oxo-4 thioxo-2 thiazolidine, ou rhodanine (II), comme point de départ pour la synthèse d'acides α-thiocétoniques et α-cétoniques ([1]).



(I)



(II)



(III)

Désireux de poursuivre dans ce domaine de nouvelles recherches, nous avons pensé qu'une connaissance plus approfondie de la réactivité du noyau, (addition, substitution, tautomérie, condensation, coupure), réalisée grâce à l'apport de méthodes modernes physicochimique, ne pourrait que favoriser l'extension du champ actuel des applications. C'est dans ce but que nous avons entrepris l'étude analytique suivante de la rhodanine et de composés hétérocycliques voisins, dont l'intérêt réside dans la variété des possibilités réactionnelles.

Cette étude a nécessité la préparation de dérivés d'addition, de substitution ou de condensation, dont la synthèse a été simplifiée ou améliorée. Nous ne ferons pas ici état de cette partie de notre travail.

A. Étude de la réactivité du C=S ([2]) et de la tautomérie 3-2. — 1° L'existence d'un H acide, déjà signalée ([3]) a été confirmée et précisée par une étude potentiométrique en milieux protique et aprotique. En solution aqueuse, la rhodanine se comporte comme un acide faible monovalent dont le pK, normalement de 5,9, peut être modifié par toute substitution ne supprimant pas la tautomérie 3-2 et, par conséquent, l'apparition du groupe —SH, responsable de l'acidité. La même observation concerne la thioxo-2 hydantoïne (III), qui présente une possibilité comparable de tautomérie. Le remplacement de l'hydrogène par un métal monovalent (titrage potentiométrique par Ag^+ avec électrodes Ag-référence) est une preuve supplémentaire de l'acidité. Cette propriété ne se manifeste qu'en solution, puisque le spectre infrarouge du produit solide ne révèle que des bandes C=S et non C-SH.

2° *Le groupement* C=S *est réductible.* — *a.* L'hydrogène naissant provoque successivement la désulfuration, puis le remplacement de S par H_2.

— Dans le cas de la rhodanine non substituée, la réduction est suivie d'un éclatement du cycle en trois tronçons : ammoniac, acide thioglycolique et formaldéhyde ([4]), comme le prouve la caractérisation polarographique de la vague d'oxydation du second et de la vague de réduction de la semicarbazone aldéhydique. Le dosage des produits formés se trouve entaché d'erreur, car l'acide thioglycolique, en milieu acide, se condense avec le formol pour donner le composé $CH_2=(S—CH_2—COOH)_2$ ([5]), que nous avons identifié.

— Dans le cas, par contre, de dérivés N-substitués de la rhodanine, comme le composé N-phénylé, la réduction du C=S en CH_2 n'est pas suivie de coupure de l'hétérocycle et permet le passage aux N-dérivés correspondants de la thiazolidone. La disparition du groupe C=S entraîne la suppression, dans le spectre ultraviolet, de la seconde des deux bandes caractéristiques de la rhodanine (2 560 et 2 950 Å), qu'on peut ainsi rapporter à la présence du C=S dans la molécule.

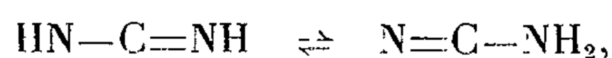
b. La réduction par voie électrochimique, relativement difficile ($-1{,}40$ V < E 1/2 < $-1{,}70$ V, selon le pH), ne paraît pas essentiellement différente de la réduction chimique, puisque le point d'attaque reste encore le groupe C=S. En effet, les hétérocycles voisins de la rhodanine dans lesquels S est remplacé par H_2, O ou NH ne présentent pas de réduction polarographique aux potentiels abordables en milieu aqueux (< -2 V). De plus, la réduction polarographique de la rhodanine provoque la diminution progressive, puis la disparition des bandes d'absorption ultraviolettes dont l'une est caractéritique du C=S.

Quant au processus de réduction, il ne met en jeu que 2 *e*, comme nous l'avons montré en opérant des réductions à potentiel contrôlé sur cathode de mercure, suivant les étapes de la réduction par polarographie et spectrophotométrie dans l'ultraviolet, déterminant *n* par coulométrie à potentiel contrôlé et travaillant dans les mêmes conditions avec des dérivés nitrés de la rhodanine (*p*-nitrophényl-N rhodanine et *p*-nitrobenzylidène-5 rhodanine), dont la vague de réduction à 4 *e* (NO_2) sert de point de comparaison.

Il est, par suite, à supposer que la réduction polarographique, à 2 *e*, transforme C=S en CH—SH, tout au moins dans un premier stade, car la réaction s'accompagne d'une désulfuration avec perte de H_2S (disparition des deux bandes ultraviolettes), puis d'une hydrolyse de la thiazolidone formée, provoquant la rupture de l'hétérocycle, comme nous l'avions déjà constaté par réduction chimique.

3° L'influence de la substitution du S de C=S par O ou NH se manifeste par des différences profondes non seulement dans la réductibilité à l'électrode à goutte de mercure et dans l'absorption en lumière ultraviolette, mais aussi au cours des *transformations tautomériques*. Ainsi la

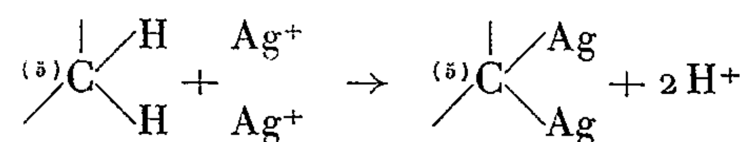
forme N=C—OH de l'acide sénévolacétique (IV) présente une acidité nettement plus faible que celle de la rhodanine : pK 6,85 au lieu de 6,3 en solution hydroalcoolique à 25 %. Quant à la pseudo thiohydantoïne (V), sa transformation tautométrique :



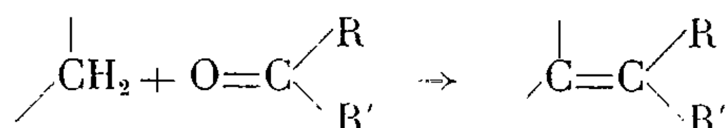
révèle une alcalinité titrable en milieu acétique par l'acide perchlorique.



B. Étude de la réactivité du CH_2 en 5. — La mobilité des 2 H de CH_2 est mise en évidence par acidi-argentimétrie [6]. Ainsi l'addition de $AgNO_3$, en milieu pyridiné, à la N-phénylrhodanine libère 2 H^+, titrables par la soude en solution alcoolique



— La double liaison, résultant de la condensation, avec départ de H_2O, entre la rhodanine ou ses N-dérivés et les composés à fonction carbonyle (aldéhydes, cétones), subit en premier la réduction polarographique, avant la double liaison C=S en 2,



— Dans l'action de NO_2H sur les H du groupe CH_2, nous avons pu confirmer, avec la N-phénylrhodanine par exemple, l'hypothèse [7] de la formation d'un dérivé isonitrosé C=N—OH, de la façon suivante :

a. la N-phényl nitroso-5 rhodanine obtenue possède 1 H acide dont le pK en milieu hydroalcoolique à 20 % est de 6,55;

b. par réduction polarographique, on obtient deux vagues de réduction, l'une à — 0,5 V, l'autre à — 1,2 V dont le courant de diffusion est moitié de celui de la première. L'étude coulométrique à potentiel contrôlé laisse penser que la première vague ,à 4 *e*, correspond à la réduction du groupement C=N—OH, tandis que la deuxième vague, à 2 *e*, affecte la réduction du C=S en position 2, précédemment envisagée;

c. le spectre infrarouge témoigne de la présence d'une bande C=N— et d'une autre bande correspondant à —OH.

C. Possibilité de tautomérie en 5-4. — Celle-ci est rendue possible par la présence des H mobiles en 5 :



Nous l'avons mise en évidence sur la N-méthyl et la N-phénylrhodanine par potentiométrie en solution non aqueuse. Le titrage par CH_3OK dans le diméthylformamide révèle 1 H acide, mais l'acidité n'apparaît pas si H lié à N en position 3 n'est pas substitué par un radical alcoyle ou aryle, et si Slié à C en position 2 est substitué par O ou par NH.

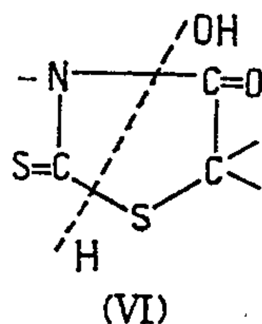
Ainsi la potentiométrie nous aura-t-elle permis de révéler, selon les conditions opératoires, trois acidités possibles dans le noyau rhodaninique :

— 1 H dû à SH formé en 2 par tautomérie 3-2, quand la position 3 est libre et dont l'ionisation est accrue par le blocage de la position 5;

— 1 H dû à OH formé en 4 par tautomérie 5-4, quand la position 3 est bloquée par substitution;

— 2 H de CH_2 en 5, révélés par acidi-argentimétrie et correspondant à la réaction de condensation avec les dérivés carbonylés.

D. Coupure du cycle en milieu alcalin. — Les acides α-thiocétoniques qui prennent naissance dans la scission hydrolytique en milieu alcalin s'obtiennent souvent avec de mauvais rendements, comme l'un de nous l'a précédemment montré ([1]). Nous avons pu suivre l'évolution de la réaction par ampérométrie, grâce à l'oxydation anodique des composés formés par la coupure, et montrer, sur les courbes $i = f(t)$, que la vitesse



(VI)

d'hydrolyse augmentait rapidement avec le pH et la température, contrairement au rendement. L'étude en cours permettra une meilleure sélection des réactifs alcalins dont certains, agissant à basse température, ont déjà conduit à des rendements élevés.

(*) Séance du 8 février 1965.

([1]) M.-L. Girard, *Thèse de Doctorat d'État* (Pharmacie), Paris, 1941.

([2]) Nous continuerons, dans cette Note, à utiliser les formules classiques, dans lesquelles s'introduisent des « doubles liaisons » C=S, bien que, du point de vue spectroscopique — dans l'infrarouge en particulier — cette notation simplifiée ne puisse être considérée que comme une représentation approchée des liaisons réelles.

([3]) B. Holmberg, *J. Prakt. Chem.*, 79, 1909, p. 253.

([4]) R. Andreasch, *Monatsh.*, 49, 1928, p. 122.

([5]) B. Holmberg et K. Mattison, *Ann. Chem.*, 353, 1907, p. 125.

([6]) J.-A. Gautier, F. Pellerin et J. Pineau, *Ann. Pharm. Fr.*, 16, 1958, p. 625.

([7]) C. Granächer, H. Reis et E. Pool, *Helv. Chimica Acta*, 5, 1922, p. 382.

(*Chaire de Chimie appliquée à l'Expertise,*
Faculté de Pharmacie, Paris.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude d'un fluorure complexe d'uranium pentavalent et d'ammonium. Décomposition thermique.* Note (*) de MM. **Nguyen-Nghi, Albert-José Dianoux, Hubert Marquet-Ellis** et **Pierre Plurien**, présentée par M. Francis Perrin.

Les diverses techniques expérimentales mises en œuvre (l'analyse thermique différentielle, la thermogravimétrie, les analyses chimiques, la radiocristallographie, l'analyse des gaz par spectrophotométrie infrarouge et par microsublimation) indiquent sans ambiguïté que NH_4UF_6 se décompose dès 150°C, en donnant UF_4 et en libérant du fluor et du fluorure d'ammonium. En particulier, il n'y a pas de dégagement de UF_6.

La décomposition thermique de NH_4UF_5 a fait l'objet de nombreux travaux [*voir* par exemple, [(1), (2), (3)], celle de NH_4UF_7 est entreprise par B. Volavsek (4). A notre connaissance, aucune recherche semblable n'est publiée sur NH_4UF_6.

Dans la Note précédente (5), nous avons étudié la préparation de NH_4UF_6 et sa susceptibilité magnétique à différentes températures. Dans cette Note, nous étudions la décomposition thermique sous vide ou sous atmosphère d'argon de ce fluorure complexe d'uranium pentavalent, à l'aide des techniques expérimentales suivantes : l'analyse thermique différentielle, la thermogravimétrie, les analyses chimiques, la radiocristallographie, l'analyse des gaz par spectrophotométrie infrarouge et par microsublimation (6).

L'analyse thermique différentielle est effectuée au moyen d'un appareil de modèle analogue à celui proposé par Ch. Mazières (7) mais étudié pour résister aux atmosphères corrosives. Un amplificateur à courant continu, modèle Kintel 111 A, permet de noter sur l'enregistreur M.E.C.I. des effets thermiques faibles. Nous obtenons un pic endothermique à 150°C environ (*fig.* 1).

Les variations de masse en fonction du temps et de la température, sous un vide de 5.10^{-4} mm de mercure, sont observées à la balance Mac Bain enregistreuse (8). L'étude thermogravimétrique est effectuée soit à température constante (150°C) (*fig.* 2), soit par isothermes très rapprochés successifs suivant une méthode déjà signalée par D. Weigel, B. Imelik et P. Laffitte (9) (*fig.* 3).

Le but de ce travail est de savoir si la décomposition donne lieu à un dégagement de UF_6 ou du fluor, à côté de NH_4F prévu. Les expériences doivent être entreprises de telle manière que ces produits ne réagissent pas d'une part entre eux, et d'autre part sur les parois de l'appareillage utilisé.

Trois essais sont effectués :

Premier essai. — Un échantillon de 300 mg de NH_4UF_6 (produit A) contenu dans une nacelle en platine est introduit dans un tube en nickel bien fluoré au préalable, puis est chauffé à 240°C sous courant d'argon sec. Les gaz formés barbotent dans une solution

de soude N/10 (solution I) dont les teneurs en uranium et en fluor, à la fin de l'expérience, sont respectivement déterminées par colorimétrie au sulfocyanure d'ammonium [10] et au nitrate de thorium-SPADNS [[11], [12]]. Le résidu solide (produit B) est ensuite pesé, et sa teneur en uranium déterminée par pyrohydrolyse et calcination à 850°C (tableau I).

Deuxième essai. — Un échantillon de 1,234 g de NH_4UF_6 est placé dans un récipient en nickel fluoré, et chauffé sous pompage à 240°C pendant 25 h. Les gaz formés passent à travers une colonne (I) remplie de KI solide, puis sont condensés à — 80°C dans un tube en verre (II). A la fin de l'essai, la perte de poids du produit s'élève à 13,8 %, témoignant d'une décomposition presque totale. Dans le tube (II), on observe des dépôts de couleur jaunâtre, à côté des anneaux violets caractéristiques de l'iode. On dissout dans l'eau, d'une part KI de (I) (solution I *bis*) et d'autre part, les dépôts solides de (II) (solution II *bis*).

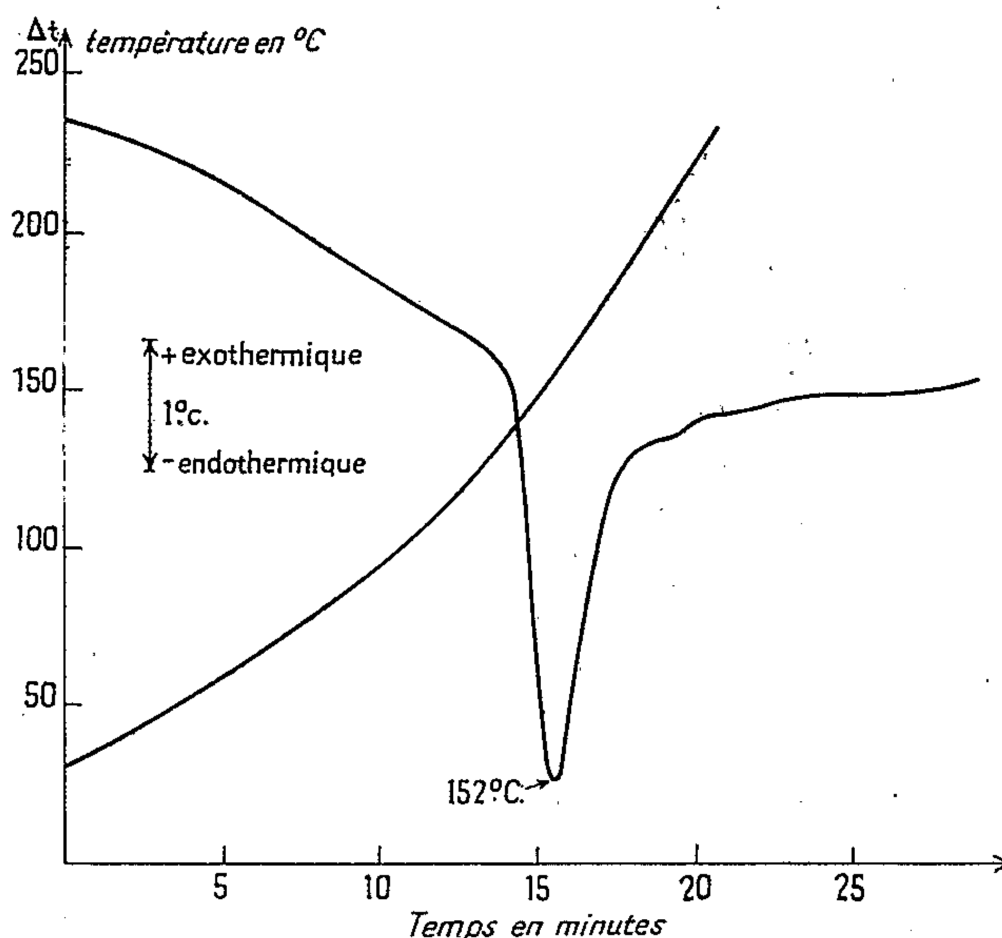


Fig. 1.

Ensuite, on détermine leur teneur en iode par $Na_2S_2O_3$ et empois d'amidon [13], celle en fluor par la méthode déjà indiquée [[11], [12]], celle en ammonium par volumétrie après distillation [14], celle en uranium par colorimétrie à l'eau oxygénée-Na_2CO_3 [15], la méthode au sulfocyanure [10] n'étant pas utilisable en présence d'iode. Le résidu solide (produit C) est analysé par pyrohydrolyse.

Les teneurs pondérales, rapportées à 100 g de NH_4UF_6 *avant* décomposition, sont indiquées dans le tableau I.

TABLEAU I.

Teneur pondérale élémentaire.

		U %.	F %.	NH_4^+ %.	U^{IV} %.	Iode (mg).
NH_4UF_6 :	Produit A	64,2	30,2	4,6	35,5	–
1er essai.	Produit B	64,2	–	–	–	–
	Solution I	0	5	–	–	–
2e essai.	Produit C	65,4	16,4	0,8	42	–
	Solution I *bis*	0	3,7	2,3	–	6,6
	Solution II *bis*	0	7,3	0,5	–	6,1

Les solides B et C sont identifiés aux rayons X comme étant UF_4.

Les résultats indiqués dans le tableau I appellent les remarques suivantes :

a. les teneurs en uranium étant, d'une part, égales dans NH_4UF_6 et dans les résidus B et C, d'autre part nulles dans les solutions I, I *bis* et II *bis*, il est évident que UF_6 ne se dégage pas au cours de la décomposition thermique étudiée.

b. les teneurs en U^{IV} dans NH_4UF_6 et dans le solide C indiquent que l'uranium pentavalent est réduit au cours de la décomposition.

c. la présence d'iode et d'ion NH_4^+ dans I *bis* et II *bis* indique qu'on a affaire à un dégagement de fluor gazeux, à côté de celui de NH_4F, et que, dans les conditions opératoires adoptées, ces deux produits n'ont pas le temps de réagir l'un sur l'autre.

Troisième essai. — Cet essai est entrepris pour confirmer ces résultats. Au lieu de faire réagir les gaz, formés au cours de la pyrolyse, sur KI comme dans le deuxième essai, on les fait passer rapidement dans un réservoir R refroidi à — 195°C, puis à travers une colonne de $CaCl_2$ solide. Les produits condensés dans R sont analysés par spectrophotométrie infrarouge et microsublimation, le principe de cette dernière technique étant décrit dans un travail de P. Delvalle (6). L'absence de UF_6 dans ces produits est confirmée par l'aspect du spectre de microsublimation et par le fait que le spectre infrarouge ne présente pas

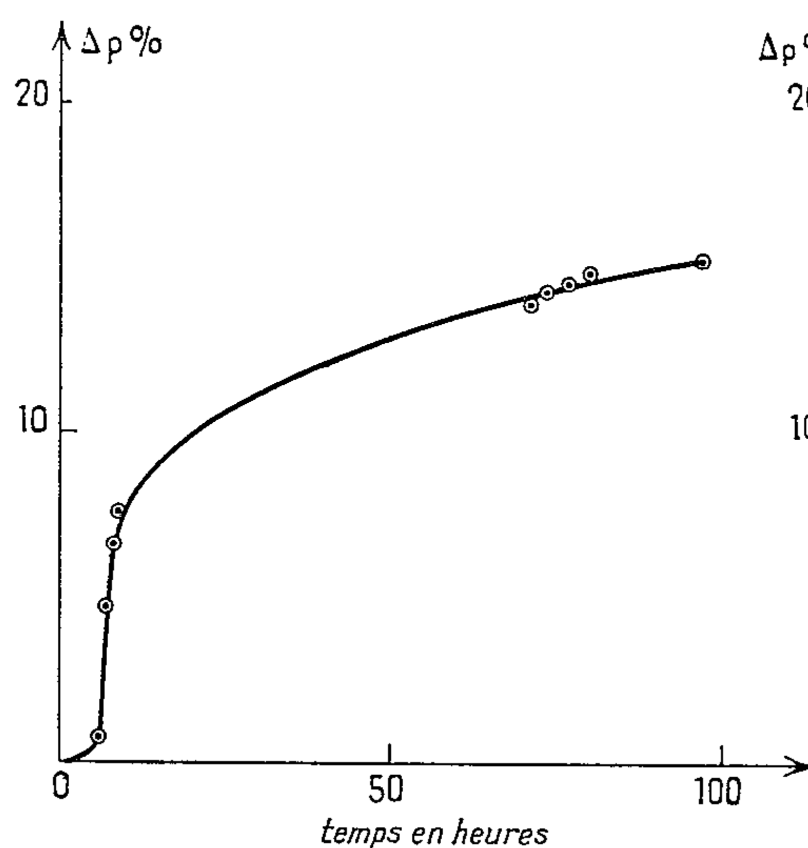


Fig. 2.

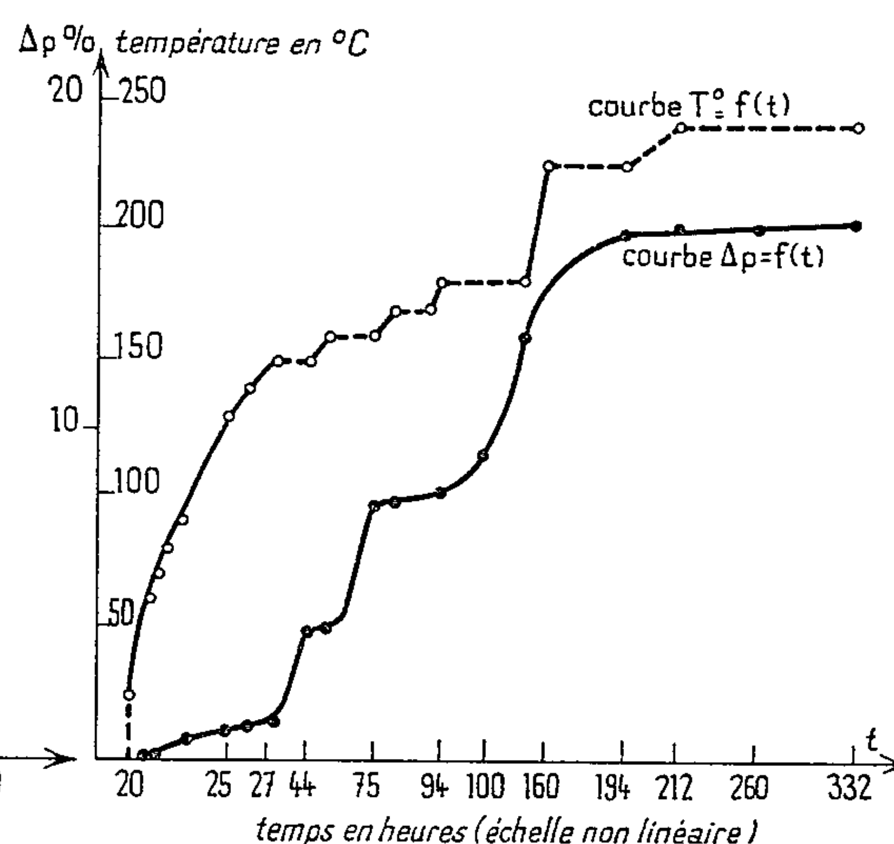
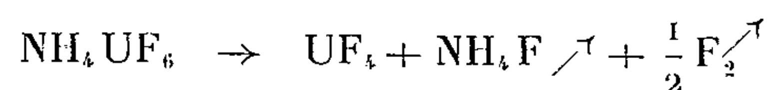


Fig. 3.

de pic d'absorption à 623 cm⁻¹ (16). En outre, le gaz, incondensable à — 195°C, serait du fluor, car il réagit sur $CaCl_2$ pour donner naissance à du chlore gazeux, détecté par microsublimation.

En conclusion, le fluorure complexe de l'uranium pentavalent NH_4UF_6 se décompose dès 150°C, en libérant du fluor et du fluorure d'ammonium, selon la réaction suivante :



$$NH_4UF_6 \rightarrow UF_4 + NH_4F \nearrow + \frac{1}{2} F_2 \nearrow$$

Les fluorures complexes $LiUF_6$ et $AgUF_6$ sont plus stables puisqu'ils se décomposent respectivement vers 400 et 230°C. L'étude de leur décomposition thermique et de leur susceptibilité magnétique fera l'objet d'une prochaine Note.

Les expériences sont réalisées avec la collaboration technique de MM. R. Pradier, J.C. Comoretto et M. Luce.

(*) Séance du 25 janvier 1965.

(1) Van Impe, *Chem. Eng. Prog.*, 50, n° 5, 1954, p. 230.
(2) N. P. Galkin, B. H. Sudarikov et V. A. Zaizev, *Énergie Atomique Russe*, 11, n° 6, 1961, p. 554-556.

(3) R. E. Robinson, J. C. Geertsma et J. C. Paynter, *Troisième Conférence Internationale sur les applications pacifiques de l'Énergie Atomique*, Gènève, n° A/Conf 28/P 464, 1964.

(4) B. Volavsek, *Croat. Chem. Acta*, 35, 1963, p. 61-66.

(5) Nguyen-Nghi, A. J. Dianoux, H. Marquet-Ellis et P. Plurien, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1963.

(6) P. Delvalle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 8-9, 1963, p. 1611-1615.

(7) Ch. Mazières, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, Paris.

(8) G. Antier, *Rapport C. E. A.*, Saclay, n° 1799, 1961.

(9) D. Weigel, B. Imelik et P. Laffitte, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 345.

(10) J. Clinch et M. J. Guy, *Analyst*, 82, 1957, p. 800-807.

(11) R. Fabre, R. Truhaut, J. Bernuchon, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 504-507.

(12) Whitney et Wharton, *Anal. Chem.*, 34, 1963, p. 1296-1298.

(13) G. Charlot et D. Bezier, *Analyse quantitative minérale*, Masson et Cie, Paris, 1955, p. 80.

(14) Jean, *Ann. Chim. anal. appl.*, 9, 1904, p. 257.

(15) C. J. Rodden, *Analytical Chemistry of the Manhattan Project*, N. N. E. S., VIII-I, Mc Graw-Hill, 1950.

(16) P. Pascal, *Nouveau traité de Chimie minérale*, XV, 2e fasc., Masson et Cie, Paris, 1961, p. 76.

(*Laboratoire de Magnétochimie, Département de Physicochimie,*
Centre d'études nucléaires de Saclay,
B. P. n° 2, *Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude structurale et magnétique des arséniures de chrome*. Note (*) de MM. **Lazlo Hollan**, **Pierre Lecocq** et **André Michel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les domaines d'existence et les structures des divers arséniures sont précisés, les propriétés magnétiques de Cr_3As_2 données et une nouvelle phase A_{15} signalée.

Le chrome et l'arsenic peuvent former un certain nombre de phases [(1), (2), (3)] parmi lesquelles Cr_2As antiferromagnétique, Cr_3As_2 ferromagnétique, CrAs antiferromagnétique. Mais il y a des désaccords assez profonds entre les résultats des différents auteurs, quant au domaine d'existence et quant à la structure.

Nous avons préparé toute une série d'alliages Cr-As par diffusion à l'état solide des deux constituants : le chrome obtenu en poudre fine par la méthode de l'amalgame (4), très réactif, s'unit entre 700 et 1100°C à l'arsenic sublimé. La composition est contrôlée par analyse spectrophotométrique; des examens aux rayons X et des mesures magnétiques (5) servent à identifier et à caractériser les différentes phases.

L'arsenic donne avec le chrome une solution solide de structure cubique centrée, limitée à 3 % at. d'arsenic à 800°C et à 6 % at. à 1100°C. Le paramètre du chrome ne subit pas de changement notable.

Pour des alliages titrant de 3 à 21 % at. d'arsenic, apparaissent deux systèmes de raies, dont l'un caractérise la solution solide Cr-As. A 21,5 %, une seule phase existe qui correspond au deuxième système de raies. Il existe ainsi, à 21,5 % d'arsenic, un composé ignoré jusqu'ici. Il est cubique, de structure A_{15} ($a = 4,620$ Å) isotype de Cr_3Ga, Cr_3Ge, Cr_3Si. La concentration en arsenic s'éloigne notablement de la concentration théorique (25 %) d'une phase A_{15}. S'agit-il d'une solution solide de substitution de l'arsenic par le chrome ou s'agit-il d'une phase lacunaire en arsenic ? Des mesures précises d'intensité de raies de diffraction conduisent à admettre la première hypothèse. Cette phase peut s'écrire :



$$Cr_3(As_{1-a}Cr_a), \quad \text{avec} \quad a = 0,14.$$

Elle n'avait pas été obtenue jusqu'ici car elle exige, pour se former, un long traitement de diffusion en dessous de 800°.

Entre 22 et 33 % at. d'arsenic se superposent aux raies de la structure A_{15}, les raies de la phase Cr_2As. Cette phase n'admet aucun écart par rapport à la composition stœchiométrique 33,3 %. Elle est quadratique du type C_{38}, (Cu_2Sb) comme Nowotny et Arstad (3) l'avaient dit : les paramètres que nous avons mesurés : $a = 3,595$ et $c = 6,344$ sont légèrement différents de ceux déterminés par ces auteurs.

Entre 34 et 42 % at. d'arsenic, se superposent aux raies de Cr_2As, celles de la phase Cr_3As_2 qui existe seule à 42 %. La structure de Cr_3As_2 est complexe; elle n'est pas la structure tétragonale proposée (1). Cette phase s'était vue attribuer un point de Curie vers — 50°C. L'analyse thermomagnétique le fixe à — 16°C. La saturation absolue correspond à un moment de $0{,}83 \pm 0{,}03$ magnéton de Bohr par atome de chrome. Nous n'avons pas encore établi s'il s'agissait d'un ferro ou d'un ferrimagnétique.

La phase la plus riche en arsenic est CrAs, orthorhombique B_{31}, du type MnP, comme cela avait été montré. Les valeurs de paramètres que nous obtenons, à savoir :

$$a = 5{,}650, \quad b = 3{,}465, \quad c = 6{,}205 \text{ Å}$$

diffèrent sensiblement des valeurs trouvées précédemment.

Toutes ces phases, hormis Cr_3As_2, sont paramagnétiques ou antiferromagnétiques. La détermination de leurs constantes magnétiques permettra, en se basant sur cette étude structurale, de proposer un schéma de liaison chrome-arsenic dans ces différents composés.

(*) Séance du 15 février 1965.

(1) M. Yuzuri, *J. Phys. Soc. Japan*, 15, 1960, p. 2007.
(2) H. Haraldsen et Nygard, *Z. Electroch.*, 45, 1939, p. 686.
(3) H. Nowotny et O. Arstad, *Z. Phys. Chem.*, 38, 1938, p. 461.
(4) L. Hollan, P. Lecocq et A. Michel, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3309.
(5) P. Lecocq et A. Michel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1412.

(Laboratoire de Chimie minérale,
Faculté des Sciences de Paris, Centre d'Orsay, Seine-et-Oise.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une nouvelle famille de combinaisons chimiques des terres rares, les oxydisulfures, de formule générale* $L_2O_2S_2$. Note (*)

de MM. **Parviz Khodadad, Tat Tek, Jean Flahaut** et **Louis Domange**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des composés de formule $L_2O_2S_2$ sont obtenus par action de vapeur de soufre en ampoule scellée sur l'oxysulfure L_2O_2S ou le mélange $2L_2O_3 + L_2S_3$. L'attaque par un acide dilué sous vide, déplace le soufre pour moitié à l'état élémentaire et pour moitié à l'état d'hydrogène sulfuré. Le réseau cristallin est quadratique et la maille contient deux molécules. Ces produits n'existent qu'avec le lanthane, le praséodyme et le néodyme. Avec le cérium, on obtient un produit de composition et de structure différentes des précédents, mais possédant le même comportement chimique.

Nous avons précédemment montré qu'à côté des sulfures des terres rares de formule générale L_2S_3 existent des oxysulfures L_2O_2S de structure hexagonale ([1]) et des polysulfures L_2S_4 cubiques ([2]). Rappelons que les oxysulfures sont attaqués par les acides dilués, lentement à l'air et plus rapidement sous vide, tout leur soufre se dégageant sous forme d'hydrogène sulfuré. Dans les mêmes conditions les polysulfures abandonnent à l'état élémentaire un atome de soufre sur les quatre qu'ils contiennent, les trois autres passant à l'état d'hydrogène sulfuré. De plus, par chauffage sous vide vers 500°C, les oxysulfures restent inaltérés tandis que les polysulfures perdent un quart de leur soufre en se transformant en sulfures L_2S_3. Enfin, les oxysulfures comme les polysulfures possèdent les propriétés magnétiques caractéristiques des ions trivalents des terres rares. Ces diverses propriétés nous ont conduits à désigner les composés L_2S_4 sous le nom de « polysulfures » de façon à les distinguer des autres sulfures des terres rares, dans lesquels tous les atomes de soufre sont équivalents.

Nous avons récemment constaté qu'il était possible de préparer des composés de formule générale $L_2O_2S_2$, à la fois « oxysulfures » par suite de la présence simultanée d'oxygène et de soufre libérable par un acide dilué sous forme d'hydrogène sulfuré, et « polysulfures » (ou mieux disulfures) par suite du comportement particulier de l'un des deux atomes de soufre présents. Nous proposons de les désigner sous le nom « d'oxydisulfures ».

Ces composés ont été préparés à l'aide de deux procédés. Dans l'un, on fait agir un excès de soufre sur les oxysulfures L_2O_2S, en ampoule scellée, vers 650°C. Dans l'autre, on évite la préparation intermédiaire de l'oxysulfure en chauffant dans les mêmes conditions un mélange d'oxyde et de sulfure pris dans les proportions $2L_2O_3 + L_2S_3$, avec un excès de soufre (en quantité supérieure à 3 S). Les chauffages durent dans les deux cas de 4 à 7 jours. Les masses obtenues sont soigneusement pulvérisées et lavées à l'aide de sulfure de carbone, pour éliminer l'excès de soufre qu'elles contiennent.

De tels composés n'ont été obtenus qu'avec les quatre premiers éléments de la série des terres rares : lanthane, cérium, praséodyme et néodyme. Ils ne se forment pas avec les éléments suivants. D'autre part, le produit obtenu avec le cérium est très différent des trois autres, et nous l'étudierons à part.

Cas du lanthane, du praséodyme et du néodyme. — L'analyse chimique conduit à la formule générale $L_2O_2S_2$. Pour le dérivé du lanthane on a obtenu (moyenne des résultats de quatre préparations) :

La, 73,5 %; S, 18,2 %; O (par différence), 8,3 %. Théorie : La, 74,29 %; S, 17,15 %; O, 8,56 %.

Les diagrammes de Debye-Scherrer sont caractéristiques de ces composés, très différents de ceux des sulfures, de l'oxysulfure et du polysulfure. Celui de l'oxydisulfure de lanthane $La_2O_2S_2$ présente les réflexions et les intensités du tableau I.

TABLEAU I.

Diagramme de Debye et Scherrer de $La_2O_2S_2$.

d(Å).	I.	h, k, l.	d(Å).	I.	h, k, l.
6,64	10	0 0 2	1,523	12	2 0 6
4,00	21	1 0 1	1,484	4	2 2 0
3,046	100	1 0 3	1,448	5	2 2 2
2,968	31	1 1 0	1,392	10	1 0 9
2,710	6	1 1 2	1,354	5	2 2 4
2,213	30	0 0 6	1,327	23	3 1 0
2,099	24	2 0 0	1,302	3	{ 2 0 8 3 1 2
2,001	8	2 0 2	1,233	8	{ 2 2 6 3 1 4
1,858	17	2 1 1	1,207	2	2 0 9
1,774	29	{ 1 1 6 2 0 4	1,160	13	{ 2 1 9 1 0 11
1,728	36	2 1 3	1,138	13	3 1 6
1,533	2	2 1 5	1,126	10	{ 3 2 3 3 0 7

Ces diagrammes s'interprètent dans un réseau quadratique relativement simple, contenant deux molécules $L_2O_2S_2$ par maille. Les paramètres et les masses spécifiques calculées valent :

	a(Å).	c(Å).	$\frac{c}{a}$.	d calculé (g/cm³).	d mesuré (g/cm³).
$La_2O_2S_2$	4,197	13,28	3,164	5,31	5,33
$Pr_2O_2S_2$	4,127	12,88	3,121	5,72	5,75
$Nd_2O_2S_2$	4,11	12,80	3,11	5,91	5,96

Les densités expérimentales confirment ces valeurs.

Ces composés ont les couleurs suivantes : $La_2O_2S_2$ jaune citron, $Pr_2O_2S_2$ jaune verdâtre, $Nd_2O_2S_2$ vert pâle. Elles sont très claires, comme

celles des oxydes et des oxysulfures, et en opposition avec celles des polysulfures L_2S_4, toujours foncées.

Ces composés, attaqués sous vide par une solution à 5 % d'acide chlorhydrique, sont rapidement détruits. Le métal passe intégralement en solution, tandis que la moitié du soufre est dégagée sous forme d'hydrogène sulfuré, et que l'autre moitié du soufre précipite à l'état élémentaire. Le tableau suivant reproduit nos résultats analytiques, en nombre d'atomes de soufre pour deux atomes de terre rare, les deux sortes de soufre étant mises en évidence :

	L.	S(H_2S).	S précipité.	Formule expérimentale.
$La_2O_2S_2$..........	2	1,02	0,99	$La_2O_2S_{2,01}$
$Pr_2O_2S_2$..........	2	0,99	0,94	$Pr_2O_2S_{1,93}$.

L'oxygène n'est pas dosé. Nous admettons qu'au cours de la préparation l'oxygène présent dans les matières premières se retrouve intégralement dans le composé formé : on ne décèle en effet aucune pression à l'intérieur des ampoules scellées, qui révélerait la libération d'oxygène gazeux. De plus, chauffés sous vide, ces composés se dissocient avec perte de la moitié de leur soufre, et l'on retrouve l'oxysulfure qui leur a donné naissance.

L'ensemble de ces propriétés ne peut s'expliquer que si les composés $L_2O_2S_2$ contiennent à la fois, en présence de l'ion trivalent de la terre rare, deux anions oxygène et un anion disulfure $(S—S)^{2-}$.

Cas du cérium. — L'action d'un excès de soufre sur l'oxysulfure Ce_2O_2S ou sur le mélange $2CeO_2 + Ce_2S_3$ conduit à un produit possédant un diagramme de rayons X différent de celui des composés décrits précédemment. Ce diagramme est également différent de ceux des sulfures, des oxydes, de l'oxysulfure et du polysulfure. Il possède cependant un aspect assez voisin de celui de l'oxysulfure Ce_2O_2S, qui permet de penser à une certaine analogie structurale.

Ce produit est plus résistant à l'action des acides que les oxydisulfures précédents et que l'oxysulfure de cérium Ce_2O_2S. Lorsque l'attaque par l'acide chlorhydrique à 10 % est faite à l'abri de l'air, une partie du soufre passe à l'état d'hydrogène sulfuré, dans la proportion exacte d'un atome de soufre pour deux atomes de cérium. L'autre partie du soufre précipite à l'état élémentaire, mais nous n'avons pas trouvé dans nos analyses un rapport simple avec les autres éléments. La proportion de soufre précipité correspondant à environ 0,8 atome pour deux atomes de cérium, ce qui conduit à la formule globale $Ce_2O_2S_{1,8}$.

Dans ce composé, le cérium existe toujours à l'état d'ions trivalents, ainsi que le prouvent les déterminations de la susceptibilité magnétique. A la température ordinaire la susceptibilité par atome de métal est égale à 2 200 C. G. S. Rappelons que l'oxyde CeO_2 est diamagnétique car le cérium y figure à l'état d'ions Ce^{4+}, tandis que le polysulfure Ce_2S_4 possède

un comportement paramagnétique voisin de celui du composé décrit ici, et qui est caractéristique de l'ion Ce^{3+}.

Il semble donc qu'un oxydisulfure existe également avec le cérium. Celui-ci possède un système cristallin différent de ceux des autres oxydisulfures $L_2O_2S_2$ des terres rares, non parce que le cérium y figure dans un autre état ionique, mais probablement parce que sa composition est différente, et plus pauvre en soufre « polysulfuré ».

Nous décrirons prochainement des dérivés analogues dans lesquels le soufre est remplacé par le sélénium.

(*) Séance du 15 février 1965.

(1) J. Flahaut, M. Guittard et M. Patrie, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1958, p. 990.

(2) J. Flahaut, M. Guittard et M. Patrie, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1917.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté de Pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Réduction des hémipentoxydes de vanadium, de niobium et de tantale par le monocarbure de tungstène.* Note (*) de MM. **François-André Josien** et **Robert Renaud**, présentée par M. Georges Chaudron.

La réduction des hémipentoxydes de vanadium, niobium et tantale s'effectue entre 900 et 1400°, sans manifester de stade intermédiaire. Elle est totale avec l'oxyde de vanadium, mais reste très légèrement limitée avec les deux autres oxydes. La réduction est suivie de la formation d'une solution solide entre le tungstène et le métal libéré.

Dans le cadre des recherches que nous poursuivons de façon systématique sur le caractère réducteur du monocarbure de tungstène [(1), (2), (3)] nous avons étudié la réduction des oxydes du type Me_2O_5 des éléments du groupe V *a* : vanadium, niobium et tantale.

Nous avons, pour chacun, déterminé les conditions de la réduction et recherché les composés pouvant s'être formés par suite de réactions secondaires, utilisant pour cela l'analyse chimique et l'analyse radiocristallographique.

Les mélanges réactionnels ont été utilisés en pastilles (20 t/cm²) placées dans une nacelle d'alumine frittée et chauffées sous vide, l'oxyde de carbone formé étant éliminé de façon continue par pompage.

A. *Réduction de l'hémipentoxyde de vanadium.* — La réduction de l'oxyde de vanadium par le carbure de tungstène commence à 900° et n'est totale qu'à 1400°, comme le montre la courbe 1 qui représente, en fonction de la température, la variation de la pression gazeuse résultant de l'action du carbure WC sur l'oxyde V_2O_5.

Pour un mélange V_2O_5/WC de rapport 1/5, nous constatons, après le traitement thermique, que :

— la totalité du monocarbure de tungstène est utilisée : en effet, le produit final est totalement soluble dans le mélange nitrique-fluorhydrique (1/4); l'analyse radiocristallographique confirme ce résultat;

— la perte de poids du mélange traité, qui est de 12,05 %, correspond exactement à celle résultant de la formation d'oxyde de carbone en quantité théorique, soit 12,06 %;

— l'analyse chimique confirme l'absence de carbone dans le produit final (attaque nitrique-fluorhydrique pour déceler la présence éventuelle de carbone libre, et dosage de carbone par combustion sous oxygène pour le carbone combiné);

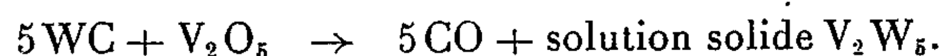
— l'analyse radiocristallographique met en évidence la présence d'une phase unique dans le produit final; c'est une solution solide entre le

vanadium et le tungstène, de composition globale V_2W_5. Le tableau I indique les distances réticulaires d des trois raies principales de cette solution solide, encadrées par les valeurs des raies correspondantes du vanadium et du tungstène.

TABLEAU I.

d_W.		$d_{sol. sol}$.		d_V.	
2,24	TF	2,21	TF	2,14	TF
1,58	f	1,56	f	1,51	f
1,29	m	1,28	m	1,24	m

La réaction totale peut donc s'écrire :



$$5\,WC + V_2O_5 \rightarrow 5\,CO + \text{solution solide } V_2W_5.$$

La réduction de l'hémipentoxyde de vanadium par le monocarbure de tungstène se fait donc sans passer par aucun stade intermédiaire. Elle est totale pour un mélange correspondant aux proportions théoriques. En outre, elle peut constituer un procédé très simple de préparation d'une solution solide entre le vanadium et le tungstène, de composition V_2W_5.

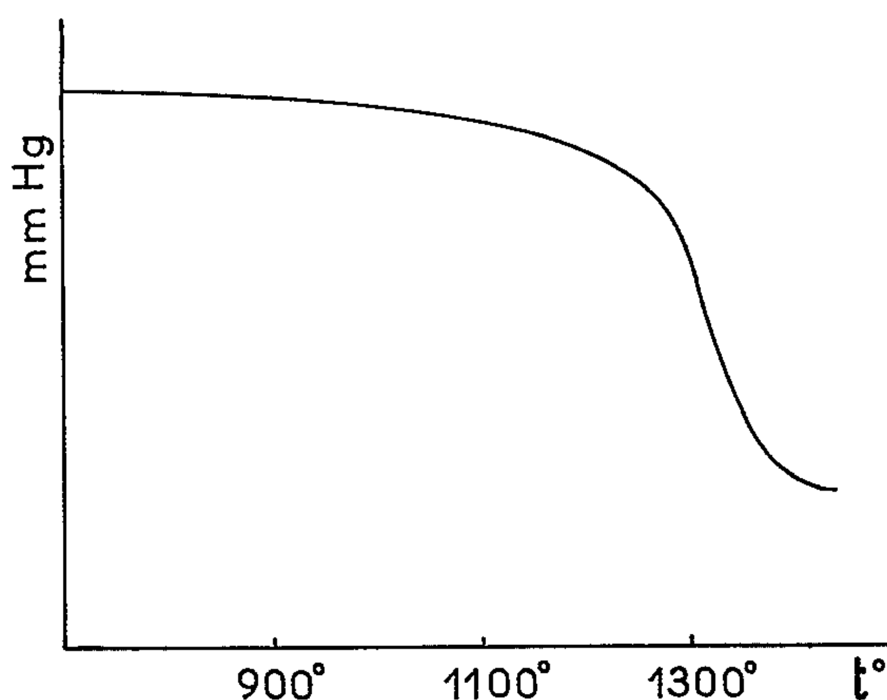


Fig. 1.

B. *Réduction des hémipentoxydes de niobium et de tantale.* — Les courbes qui représentent, en fonction de la température, les variations de la pression d'oxyde de carbone résultant de l'action du carbure WC sur l'oxyde Nb_2O_5 (courbe 2) ou sur l'oxyde Ta_2O_5 (courbe 3) montrent que, pour l'un et l'autre de ces deux oxydes, la réduction commence à 900° et ne se termine qu'au-dessus de 1400°; l'allure de ces courbes, très régulières, ne révèle aucun stade intermédiaire.

Mais, la réduction des oxydes de niobium et de tantale n'est pas absolument complète (tableaux II et III), et l'on ne peut pas éviter la formation, en faibles proportions, de produits secondaires qu'il a été impossible d'éliminer entièrement, quelles que soient les conditions opératoires.

TABLEAU II.

Mélanges réactionnels.	Temps (mn).	t (°C).	Solution solide Nb/W.	NbC.	NbO_2.	W_2C.	WC.
$4 WC + Nb_2O_5$	30	1400	TF	tr	m	–	–
$5 WC + Nb_2O_5$	30	1400	TF	tf	tf	–	–
$6 WC + Nb_2O_5$	30	1400	TF	f	tr	tr	–
$8 WC + Nb_2O_5$	30	1400	F	f	–	F	–

TABLEAU III.

Mélanges réactionnels.	Temps (mn).	t (°C).	Solution solide Ta/W.	TaC.	TaO_2.	W_2C.	WC.
$5 WC + Ta_2O_5$	30	1400	TF	tf	tr	–	–
$6 WC + Ta_2O_5$	30	1400	TF	f	–	tf	–
$8 WC + Ta_2O_5$	30	1400	TF	f	–	m	–

TF, trés fort; m, moyen; f, faible; tf, trés faible; tr, traces.

L'examen des tableaux II et III montre que dans les deux cas le mélange optimal est de $1 Me_2O_5$ pour 5 WC; il montre aussi que le carbure WC est utilisé en totalité. Mais, si la solution solide du niobium ou du tantale avec le tungstène reste la phase principale, et de beaucoup, on constate

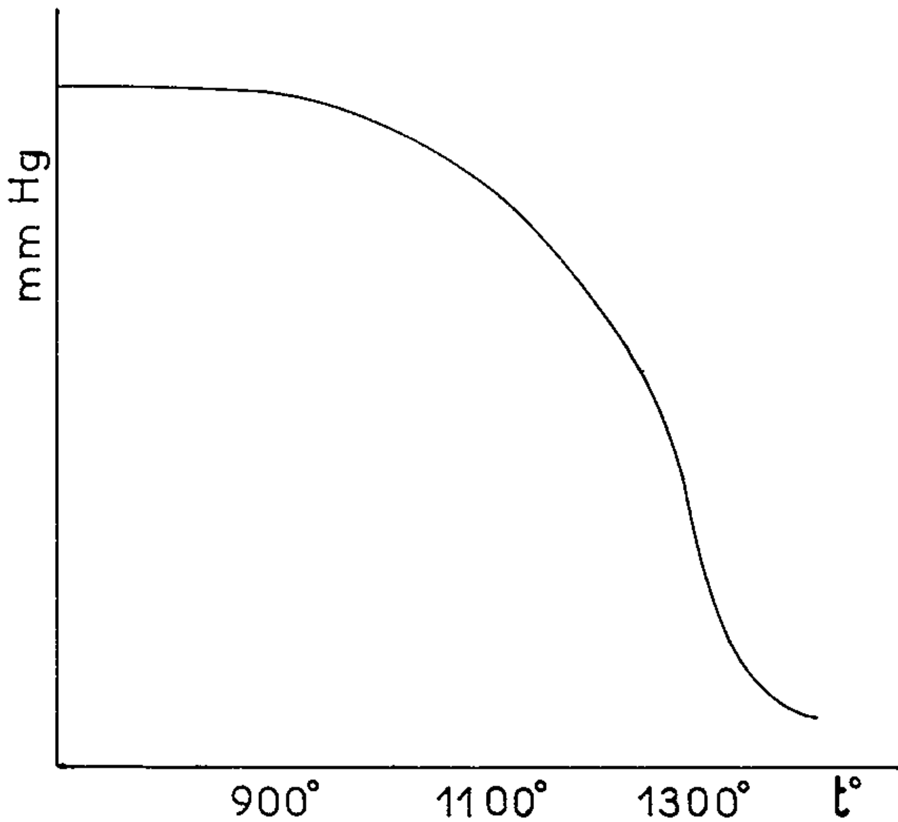


Fig. 2.

néanmoins la formation de carbure MeC, en très petite quantité. Ce carbure, NbC ou TaC, se forme par réaction directe entre le monocarbure WC et le métal qui vient d'être libéré par la réduction de son oxyde. Il apparaît toutefois que cette réaction secondaire reste très limitée. Enfin, lorsque la quantité de carbure WC augmente, il se forme de l'hémicarbure W_2C, vraisemblablement par réaction entre le tungstène métal et le monocarbure en excès.

L'analyse chimique confirme la présence, dans le produit final, d'une très faible quantité de carbone combiné. Quant à la perte de poids de l'échantillon traité, elle n'est que de très peu inférieure à la quantité théorique (environ 96 %).

L'analyse chimique et l'analyse radiocristallographique mettent donc en évidence la formation d'une solution solide de composition très proche de Me_2W_5, mais sans atteindre cette valeur limite; en outre, cette solution solide n'est pas obtenue pure, le carbure MeC et l'oxyde MeO_2 s'y trouvant mélangés, en très faibles proportions d'ailleurs.

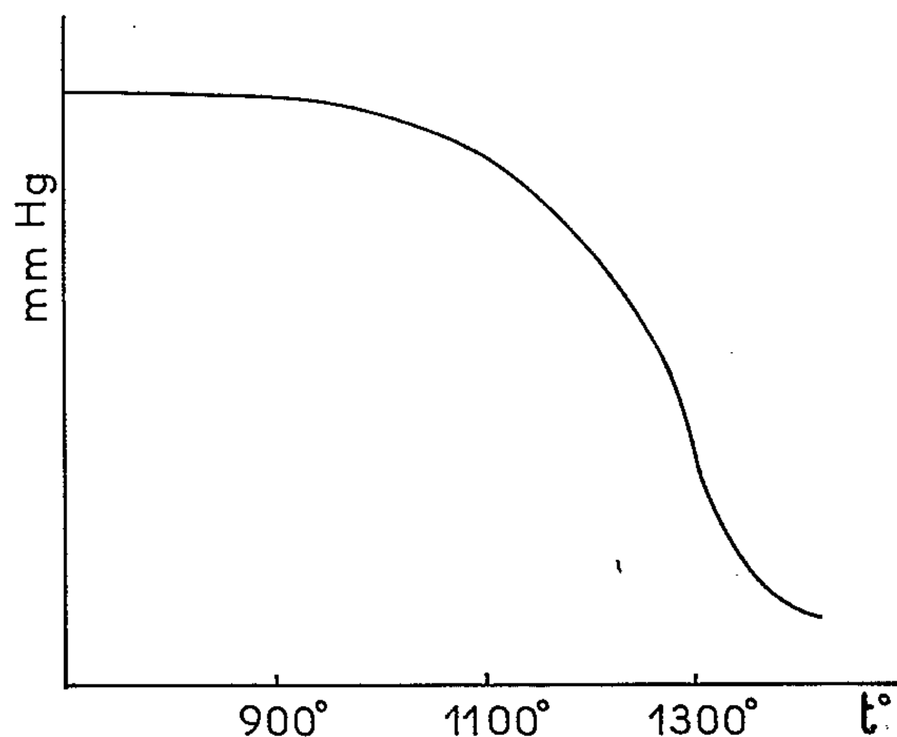


Fig. 3.

En conclusion, une grande analogie se manifeste dans le comportement des trois hémipentoxydes V_2O_5, Nb_2O_5 et Ta_2O_5 envers le monocarbure WC. La réduction de ces oxydes se fait dans le même intervalle de température, et sans manifester de stade intermédiaire. Elle est suivie par la formation d'une solution solide entre le tungstène et le métal de l'oxyde réduit, mais le terme de la réaction



$$Me_2O_5 + 5\,WC \rightarrow 5\,CO + \text{solution solide } Me_2W_3$$

n'est atteint qu'avec l'oxyde V_2O_5.

(*) Séance du 15 février 1965.

(1) JOSIEN, *Thèse*; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1956, p. 480.
(2) FREUNDLICH et JOSIEN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1957, p. 557.
(3) FREUNDLICH, JOSIEN et ERB, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1960, p. 281.

(*Laboratoire de Chimie minérale*, 1, *rue Victor-Cousin, Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle synthèse de l'oroxyline A.* Note (*) de MM. **Pierre Rivaille** et **Charles Mentzer**, présentée par M. Marcel Delépine.

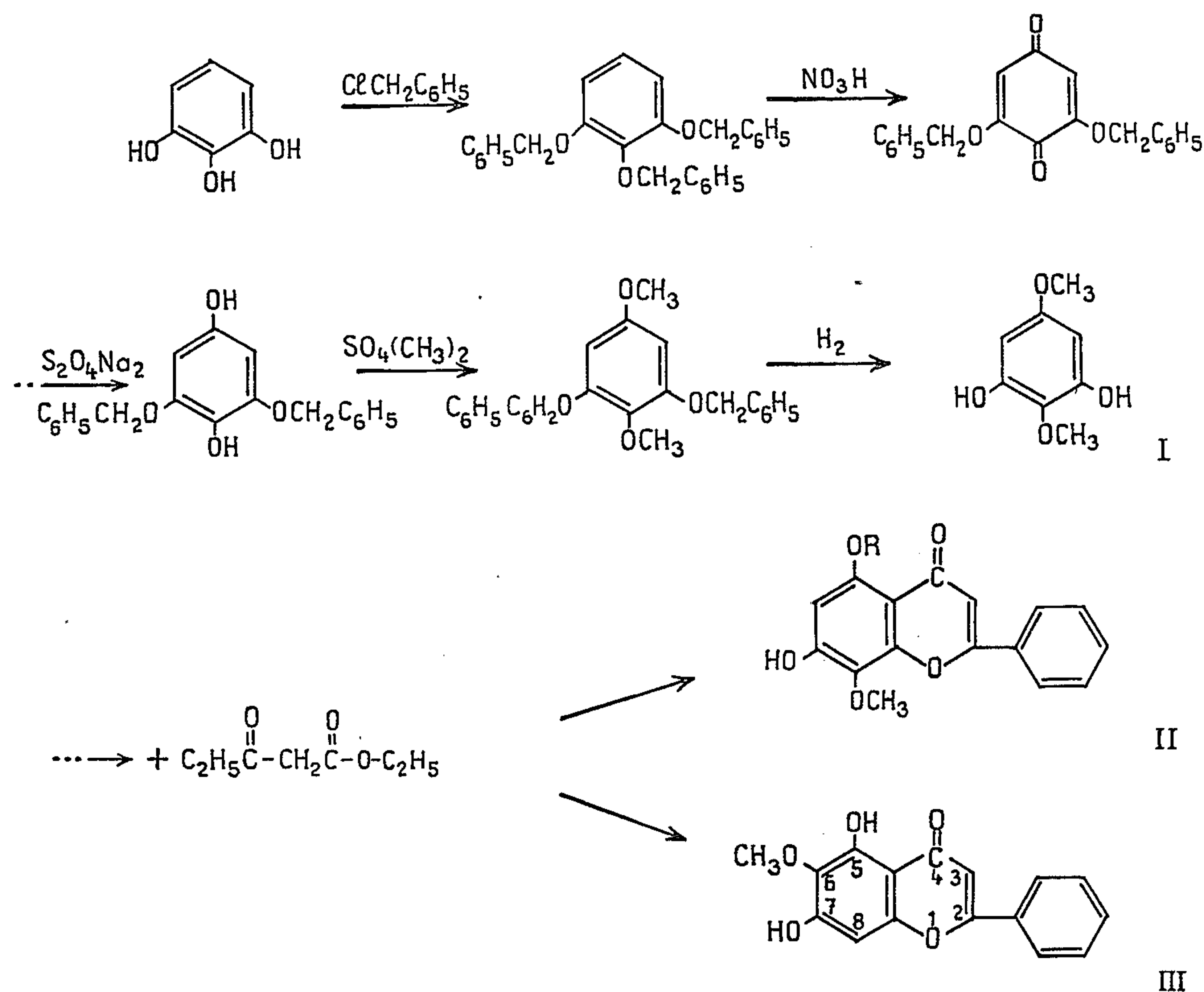
Cette flavone naturelle a été synthétisée aisément par action du benzoylacétate d'éthyle sur le diméthoxy-2.5 résorcinol, conformément à la méthode générale dite des « condensations thermiques ».

L'oroxyline A ou dihydroxy-5.7 méthoxy-6 flavone (III) a été isolée pour la première fois de l'écorce d'*Oroxylum indicum* en 1890 ([1]). Sa structure, établie dès 1936 par Wheeler et coll. ([2]) a pu être vérifiée par Seshadri et coll. en 1948 ([3]). Une première synthèse de cette substance a été réalisée en partant de la phloroacétophénone, grâce à une extension de la méthode générale d'Allan-Robinson ([4]) qui dans ce cas est particulièrement laborieuse puisqu'elle ne comporte pas moins de six étapes pour aboutir à la flavone cherchée ([5]). Deux synthèses partielles en partant de la baïcaléine (tri-hydroxy-5.6.7 flavone) et de la wogonine (dihydroxy-5.7 méthoxy-8 flavone) [([6]), ([7])] ont été également décrites. Mais le procédé le plus simple consiste à faire réagir en « condensation thermique » le benzoylacétate d'éthyle sur l'irétol (trihydroxy-1.3.5 méthoxy-2 benzène) ([7]). Notons cependant que l'irétol est une matière première difficilement accessible, très instable, et que sa condensation avec le benzoylacétate d'éthyle n'aboutit qu'à un mélange d'isomères dont la séparation n'est pas aisée.

Dans le cadre de nos recherches sur la synthèse de la wogonine (II : R = H) nous avons eu l'occasion de préparer des quantités importantes de diméthoxy-2.5 résorcinol (I) (voir le schéma page suivante).

En partant de ce phénol nous pensions aboutir à la méthyl-5 wogonine (II : R = CH_3) après condensation thermique avec le benzoylacétate d'éthyle. L'analyse du mélange résultant de cette réaction a cependant révélé qu'il renferme principalement de l'oroxyline A (III). Pour expliquer la formation de cette flavone, il faut admettre qu'il se produit une déméthylation thermique partielle en position 5 du diméthoxy-2.5 résorcinol avant la fermeture de l'hétérocycle. En effet, la flavone (II : R = CH_3) que nous avons préparée par ailleurs, est stable vis-à-vis de la chaleur; si elle avait pu se déméthyler, il est probable que la wogonine formée aurait également subi une transposition de Wessely-Moser thermique en oroxyline A. Mais quoiqu'il en soit, la structure des intermédiaires qui apparaissent au cours de cette condensation reste à préciser et doit faire l'objet de recherches ultérieures.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — *Diméthoxy*-2.5 *résorcinol.* — Ce composé a été préparé en quatre étapes à partir du tribenzyloxybenzène-1.2.3 selon la technique de Gardner et coll. ([8]) modifiée par l'un de nous (P. Rivaille).



Dihydroxy-5.7, *méthoxy*-6 *flavone* (oroxyline A), $C_{16}H_{12}O_5$. — 2 g de benzoylacétate d'éthyle sont ajoutés lentement et sous courant d'azote à 2 g de diméthoxy-2.5 résorcinol mélangé à de la poudre de verre et contenus dans un ballon muni d'un déflegmateur. Après 6 h de chauffage à 210° l'excès de diméthoxy-2.5 résorcinol est éliminé par un lavage à l'eau puis le résidu est repris par de l'éther éthylique; le filtrat est traité par la soude diluée qui dissout l'oroxyline A. Après acidification, le précipité est recristallisé dans un mélange de méthanol et d'eau. F 219° après sublimation et recristallisation.

Analyse : calculé %, C 67,60; H 4,26; trouvé %, C 67,73; H 4,19.

Spectre de R. M. N. : les déplacements chimiques dans l'acétone sont de $6,78.10^{-6}$ pour le proton hétérocyclique en 3 et de $6,68.10^{-6}$ pour le proton aromatique en 8. Dans le cas de la wogonine ces déplacements sont de $6,80.10^{-6}$ pour le proton en 3 et de 6,35 pour celui qui se trouve en position 8.

Diacétyl-5.7 oroxyline, $C_{20}H_{16}O_7$. — 100 mg d'oroxy line A sont chauffés pendant 5 h dans un excès d'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium fondu; le mélange, versé dans de l'eau glacée donne lieu à la formation d'un précipité qui après cristallisation dans l'éthanol fond à 143°.

Rdt 70 mg, soit 60 %.

Analyse : calculé %, C 65,21; H 4,38; trouvé %, C 65,55; H 4,34.

Les déplacements chimiques dans le deutérochloroforme en spectrographie de R. M. N. sont de $6{,}62.10^{-6}$ pour le proton hétérocyclique en 3 et de 7,29 pour le proton aromatique en 8. Les déplacements de ces valeurs par rapport à celles du produit non acétylé sont conformes aux résultats que donnent Massicot et coll. ([9]).

Diméthyl-5.7 oroxyline ou triméthyl-baïcaléine. — 100 mg d'oroxyline sont chauffés à reflux pendant 70 h dans l'acétone en présence de carbonate de sodium et d'un excès de sulfate de méthyle. On filtre le carbonate, évapore l'acétone et recristallise le résidu dans un mélange d'éthanol et d'eau à 50 % (v/v).

Rdt 60 mg, soit 55 %. F 162-163°.

Analyse : calculé %, C 69,22; H 5,16; trouvé %, C 69,40; H 5,28.

En spectrographie de R. M. N. les déplacements chimiques dans le deutérochloroforme sont de $6{,}80.10^{-6}$ pour le proton hétérocyclique en 3 et de 6,65 pour le proton aromatique en 8.

(*) Séance du 1er février 1965.

([1]) W. A. H. Naylor et E. M. Chaplin, *Ber.*, 23, 1890, p. 700.
([2]) R. C. Shah, C. R. Mehta et T. S. Wheeler, *J. Chem. Soc.*, 1938, p. 1555.
([3]) L. R. Row, V. D. N. Sastry, T. R. Seshadri et T. R. Thiruvengadam, *Proc. Indian Acad. Sc.*, 28 A, 1948, p. 189.
([4]) J. Allan et R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 125, 1924, p. 2192.
([5]) V. V. S. Murti et T. R. Seshadri, *Proc. Indian Acad. Sc.*, 29 A, 1949, p. 1.
([6]) P. S. Sarin et T. R. Seshadri, *J. Sc. Ind. Research* (India), 193, 1960, p. 117.
([7]) D. Molho et Mlle M. C. Gerphagnon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 607.
([8]) Th. S. Gardner, E. Wenis et J. Lee, *J. Org. Chem.*, 1950, p. 841 à 849.
([9]) J. Massicot, J.-P. Marthe et Mme S. Heitz, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2712.

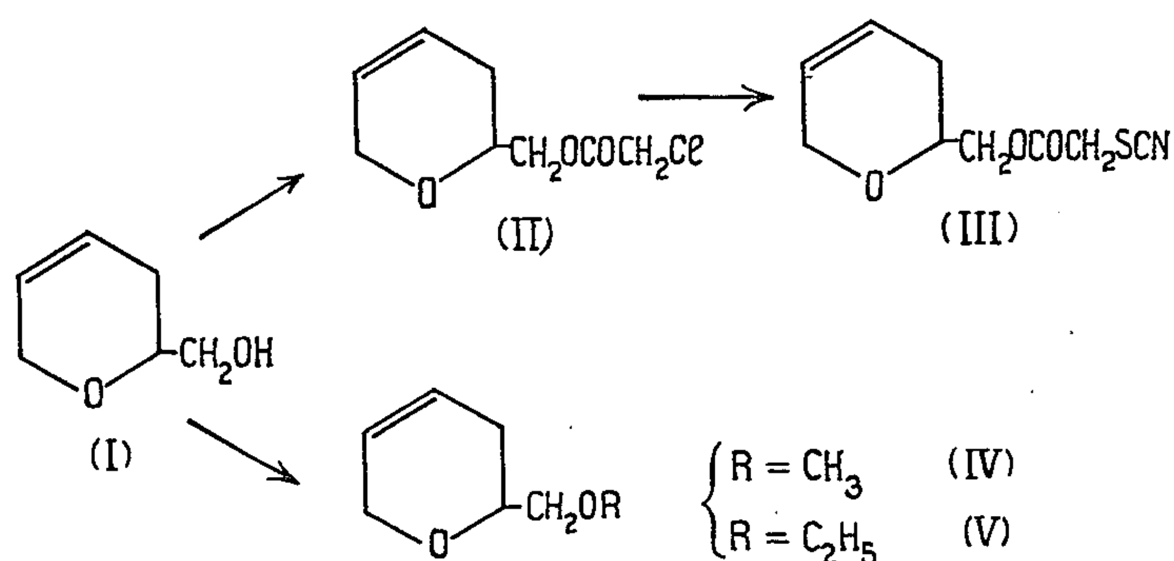
(*Laboratoire de Chimie du Muséum d'Histoire naturelle, 63, rue Buffon, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelles applications de l'époxy-2.6 hexène-4 ol-1.* Note (*) de MM. **Valentin Hérault** et **Olivier Riobé**, présentée par M. Marcel Delépine.

La réactivité de la fonction alcool de l'époxy-2.6 hexène-4 ol-1 permet d'obtenir les esters monochloracétique et thiocyanacétique, ainsi que les éthers méthylique et éthylique. On signale aussi la formation de dérivés di-et trihalogénés par addition d'halogènes sur la double liaison du cycle oxygéné. Enfin, l'action du chlorure d'acétyle sur l'alcool γ-éthylénique, conduit au triacétate de l'hexène-4 triol-1.2.6 et à l'hexanetriol-1.2.6 par l'intermédiaire de deux diacétates chlorés éthyléniques isomères.

Dans une récente publication (¹) nous avons signalé la formation de l'époxy-2.6 hexène-4 ol-1 (I), par action de l'acide formique sur l'époxy-1.5 hexanetriol-2.3.6 (acide hexahydrokojique). Nous décrirons ici quelques composés obtenus à partir de cet alcool γ-éthylénique, en utilisant la réactivité de la fonction alcool, les additions d'halogènes sur la double liaison, et l'ouverture du cycle oxygéné.

A. *Formation d'esters et d'éthers oxydes :*



a. En vue de comparer les applications industrielles de quelques esters avec ceux décrits par M. Servique et E. Szarvasi (²), nous avons préparé (Rdt 80 %) le *monochloracétate de l'époxy-2.6 hexène-4 ol-1* (II), ($C_8H_{11}O_3Cl$), $É_{23}$ 148°; n_D^{21} 1,4855; d_4^{21} 1,231.

Analyse : calculé %, C 50,39; H 5,77; Cl 18,64; trouvé %, C 50,25; H 5,80; Cl 18,70.

Par action sur (II) du thiocyanate d'ammonium, nous obtenons le *thiocyanacétate de l'époxy-2.6 hexène-4 ol-1* (III), Rdt 75 %, ($C_9H_{11}O_3NS$), $É_{23}$ 203°; n_D^{19} 1,5160; d_4^{19} 1,242.

Analyse : calculé %, C 50,70; H 5,16; S 15,02; trouvé %, C 50,85; H 5,60; S 14,80.

b. Par lente réaction, en milieu légèrement alcalin, des sulfates d'alcoyle sur (I), nous isolons l'*éther méthylique* (IV) et l'*éther éthylique* (V) *de l'époxy-2.6 hexène-4 ol-1*. Rdt 65 %.

Époxy-2.6 *méthoxy*-1 *hexène*-4 (IV), ($C_7H_{12}O_2$), $É_{760}$ 160°; n_D^{16} 1,4560; d_4^{17} 0,983.

Analyse : calculé %, C 65,62; H 9,35; trouvé %, C 65,60; H 9,50.

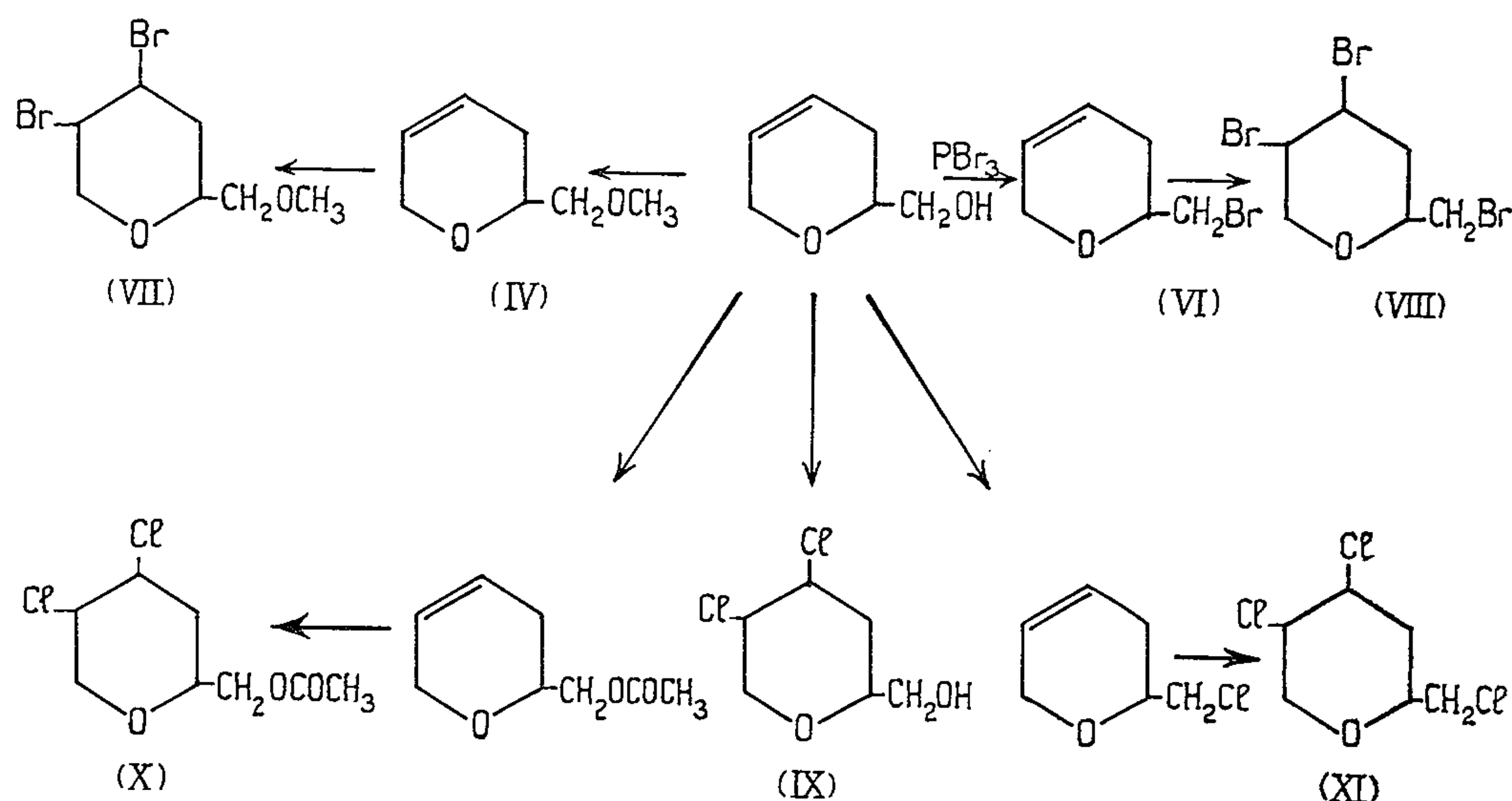
Époxy-2.6 *éthoxy*-1 *hexène*-4 (V), ($C_8H_{14}O_2$), $É_{760}$ 171°; n_D^{20} 1,4540; d_4^{20} 0,989.

Analyse : calculé %, C 67,60; H 9,85; trouvé %, C 66,50; H 9,56.

Grâce à une mise au point ([3]) des conditions expérimentales de ces alcoylations, nous avons pu obtenir, à partir de l'acide hexahydrokojique, et avec un bon rendement, l'*époxy*-1.5 *triméthoxy*-2.3.6 *hexane*, ($C_9H_{18}O_4$), $É_{18}$ 125°; n_D^{15} 1,4520; d_4^{15} 1,058.

Analyse : calculé %, C 56,84; H 9,47; trouvé %, C 56,80; H 9,65.

B. Le brome et le chlore s'additionnent facilement sur la liaison éthylénique de (I), que la fonction alcool soit libre ou bloquée à l'état d'ester ou d'éther. Les rendements sont nettement améliorés quand on substitue comme solvant le tétrachlorure de carbone à l'éther sulfurique. Les dérivés bromés sont plus purs que les dérivés chlorés. Cependant, les difficultés de purification ne nous permettent de donner que les principales constantes des produits obtenus.



Époxy-2.6 *bromo*-1 *hexène*-4 (VI), C_6H_9OBr, $É_{25}$ 90°; n_D^{21} 1,4920; d_4^{21} 1,310.

Époxy-1.5 *dibromo*-2.3 *méthoxy*-6 *hexane* (VII), $C_7H_{12}O_2Br_2$, $É_{20}$ 150°; n_D^{15} 1,5390; d_4^{15} 1,767.

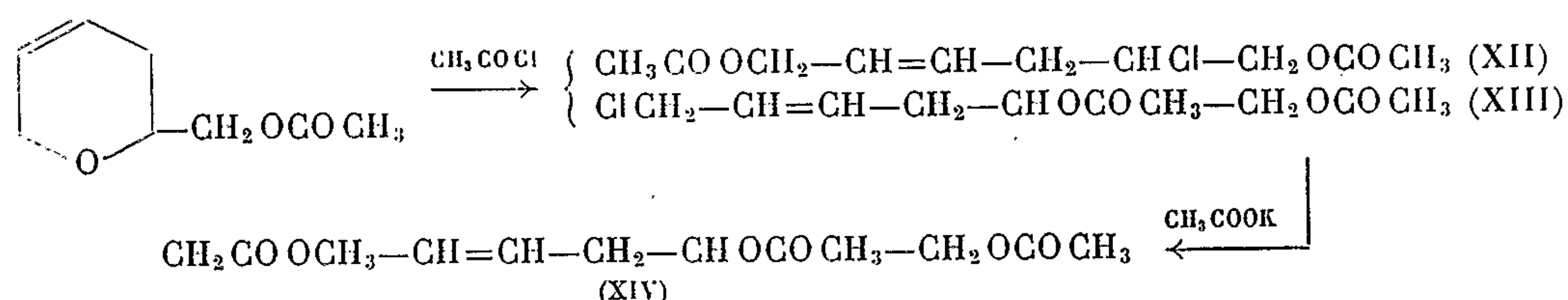
Époxy-1.5 *tribromo*-2.3.6 *hexane* (VIII), $C_6H_9OBr_3$, $É_{18}$ 172°; F 88°; n_D^{22} 1,5760; d_4^{22} 2,084.

Époxy-1.5 *dichloro*-2.3 *hexanol*-6 (IX), $C_6H_{10}O_2Cl_2$, $É_{18}$ 145-148°; n_D^{16} 1,5090; d_4^{16} 1,368.

Acétate de (IX), (X), $C_8H_{12}O_3Cl_2$, $É_{20}$ 152-154°; n_D^{16} 1,4880; d_4^{16} 1,293.

Époxy-1.5 *trichloro*-2.3.6 *hexane* (XI), $C_6H_9OCl_3$, $É_{18}$ 128-130°; n_D^{16} 1,5060; d_4^{16} 1,345.

C. L'action du chlorure d'acétyle en présence de Cl_2Zn sec ([4]) sur l'ester acétique de (I), conduit à deux diacétates monochlorés éthyléniques isomères. Leur transformation en triacétate par action de l'acétate de potassium, suivie d'hydrogénation et de saponification, conduit à l'hexanetriol-1.2.6 déjà décrit ([5]).



Diacétate du chloro-2 *hexène*-4 *diol*-1.6 (XII), $C_{10}H_{15}O_4Cl$, $É_{26}$ 166°; $n_D^{19,5}$ 1,4640; d_4^{22} 1,141.

Analyse : calculé %, C 51,17; H 6,40; Cl 15,14; trouvé %, C 51,20; H 6,60; Cl 15,15.

Diacétate du chloro-6 *hexène*-4 *diol*-1.2 (XIII), $C_{10}H_{15}O_4Cl$, $É_{26}$ 172°; $n_D^{20,5}$ 1,4635; d_4^{22} 1,143.

Analyse : calculé %, C 51,17; H 6,40; Cl 15,14; trouvé %, C 51,10; H 6,40; Cl 15,30.

Triacétate de l'hexène-4 *triol*-1.2.6 (XIV), $C_{12}H_{18}O_6$, $É_{30}$ 189°; n_D^{23} 1,4565; d_4^{23} 1,123.

Analyse : calculé %, C 55,82; H 6,98; trouvé %, C 56,65; H 6,75.

(*) Séance du 8 février 1965.

([1]) V. Hérault, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2095.

([2]) M. Servique et E. Szarvasi, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1956, p. 1254.

([3]) R. L. Whistler et M. L. Wolfrom, *Methods in Carbohydrate Chemistry*, II, 1963, p. 146.

([4]) W. Reppe et coll., *Ann. Chem.*, 596, 1955, p. 80.

([5]) J. Colonge et P. Lasfargues, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 180.

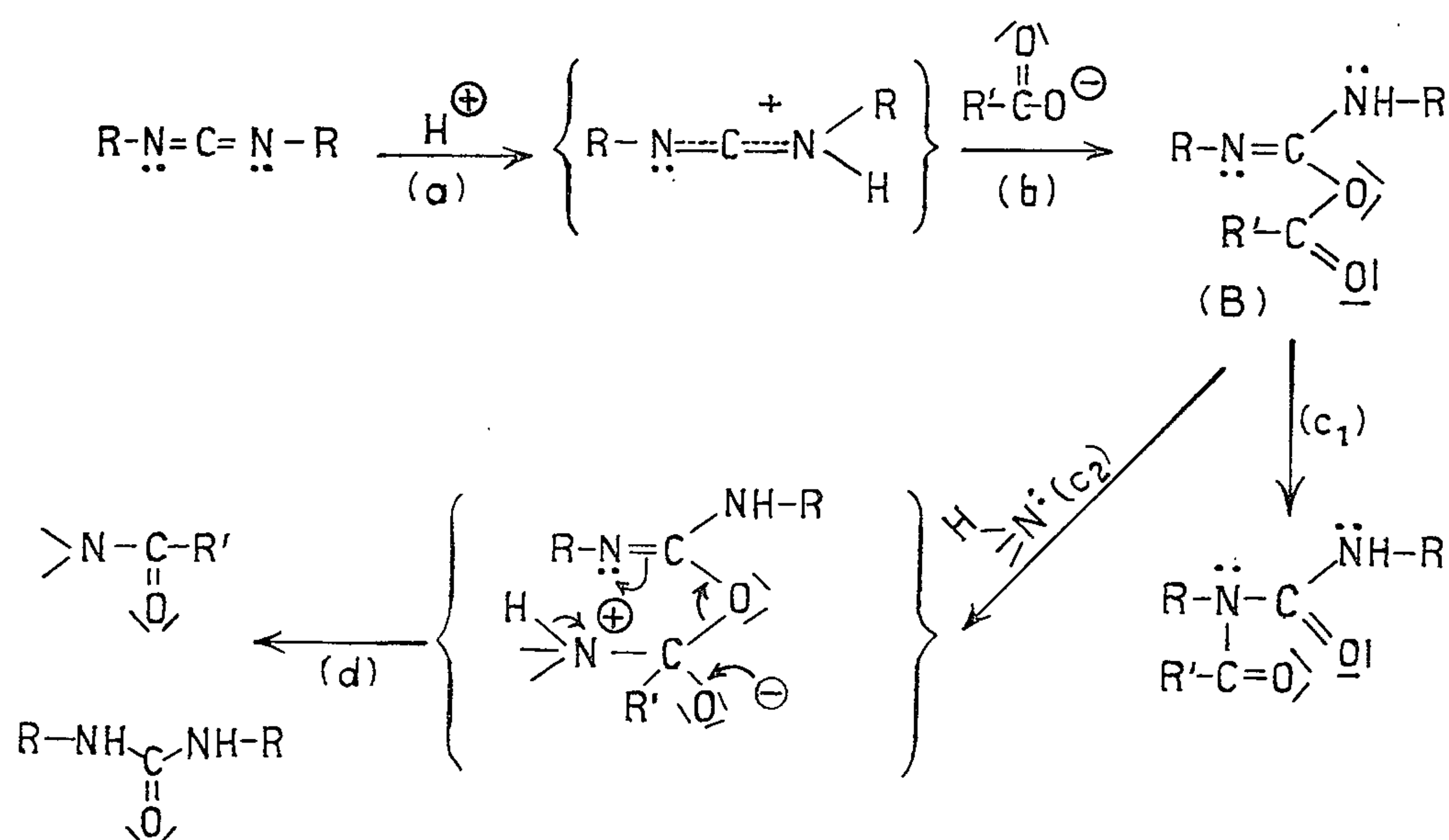
(*Laboratoire de Chimie organique*, B. P. n° 858,
Faculté libre des Sciences d'Angers, Maine-et-Loire.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la réactivité des carbodiimides : leur application à la préparation des amides.* Note (*) de M. **André Buzas**, M[lle] **Françoise Canac**, MM. **Christian Egnell** et **Pierre Fréon**, présentée par M. Marcel Delépine.

En opérant en présence d'un excès d'acide, les auteurs ont montré qu'il était possible d'obtenir d'excellents rendements dans les réactions d'amidification en présence de carbodiimides, ceci même dans les cas paraissant jusqu'ici les plus défavorables.

Dans une Note précédente (1) nous avons étudié les conditions opératoires les plus favorables à la réaction d'amidification en présence de bis-cyclohexylcarbodiimide. Nous avons constaté que, si les amines de basicité relativement faible (pK_B de 8 à 12) conduisent toujours à de bons rendements en amides, il n'en est pas de même pour les amines soit très fortes (pK_B de 3 à 5), soit très faibles (pK_B supérieur à 12), qui s'amidifient avec des rendements toujours inférieurs à 50 %. Enfin, avec des amines très encombrées, l'amidification devient aussi plus difficile, principalement lorsqu'on tente de les faire réagir avec l'acide benzoïque.

Le mécanisme général de la réaction peut être résumé de la façon suivante ($R = C_6H_{11}$) :



Le premier temps de la réaction (*a*) est vraisemblablement la protonation du carbodiimide, suivie de l'addition de l'anion correspondant (*b*). Dans le second temps de la réaction, le composé intermédiaire (B), très réactif et non isolable, est attaqué par l'amine, réactif le plus nucléophile du milieu réactionnel et dont la présence, au départ, permet au composé (B)

d'entrer en réaction dès sa formation, diminuant ainsi le risque de le voir s'isomériser en acylurée (réaction parasite c_1). Finalement, l'addition de l'amine et la coupure terminent la réaction (c_2, d).

TABLEAU I.

(Conditions opératoires : solvant, THF; température, 0°; durée de réaction, 3 h; les chiffres indiqués dans les colonnes au-dessous des concentrations des acides expriment les rendements en amides).

Amine (1 mole).	pK_A.	Acide acétique. 1 mole.	Acide acétique. 2 moles.	Acide benzoïque. 1 mole.	Acide benzoïque. 2 moles.	Acide 3.5-dinitrobenzoïque. 1 mole.	Acide 3.5-dinitrobenzoïque. 2 moles.
Diéthylamine......	3,0	33	76	0	80	20	88
n-butylamine......	3,2	27,5	83	4	74	7	93
Méthylamine......	3,3	36	78	31	75	0	80
Diméthylamine....	3,3	48	90	20	70	10	80
Cyclohexylamine...	3,4	0	79,5	14 (²)	76	9	93

Nous avons pensé qu'une trop forte basicité des amines, déplaçant l'équilibre de protonation initiale du carbodiimide par l'acide, peut s'opposer au premier stade de la réaction. Dans cette hypothèse, l'emploi d'un excès d'acide devrait compenser cet effet; c'est ainsi qu'en doublant systématiquement la quantité d'acide mise en jeu dans la réaction d'amidification de différentes bases fortes, par des acides de structure et de pK différents, nous avons obtenu des rendements de 75 à 90 % (tableau I).

Pratiquement, dans les cas étudiés, nous avons constaté, pour obtenir le meilleur rendement en amide, qu'il suffit d'ajuster le pH du couple acide-base aux environs de 7-7,5 en ajoutant soit un excès du même acide (tableau II), soit d'un acide fort, auquel est associé un anion peu réactif, tels que les acides trifluoro et trichloracétiques.

C'est ainsi que, dans le cas de l'amidification de la diéthylamine par l'acide acétique, l'addition d'acide trichoracétique jusqu'à pH 7,5 (0,5 mole environ) fait passer le rendement en diéthylacétamide de 33 à 67 %.

TABLEAU II (Acide acétique).

Amine (1 mole).	Acide (1 mole). pH.	Acide (1 mole). Amide %.	Acide jusqu'à pH 7,5 (amide %).
Phényléthylamine....................	8	25	75
Benzylamine........................	8,1	36	72
n-butylamine........................	8,6	27,5	89
Diéthylamine.........................	8,9	33	86

Remarquons que l'emploi d'un excès d'acide suffit également pour obtenir d'excellents rendements dans les autres cas jusqu'ici défavorables : cas des amines très faibles, ou cas de l'acide benzoïque vis-à-vis d'amines très encombrées.

On peut penser dans ce cas que le rôle de l'excès d'acide est alors de favoriser le deuxième stade de la réaction, au cours duquel ces amines, trop faiblement nucléophiles, sont amenées à réagir par catalyse acide.

(*) Séance du 8 février 1965.

(1) A. BUZAS, C. EGNELL et P. FRÉON, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 896.

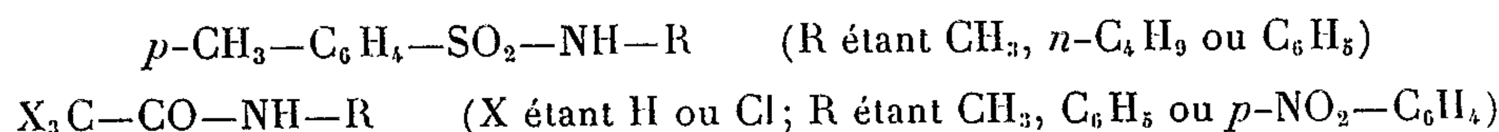
(2) J. C. SHEEHAN, U. S. n° 2.938.892.

(*Faculté des Sciences, Laboratoire de Synthèse organique, Orsay, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction du diméthylsulfoxyde avec les sulfamides monosubstitués sur l'atome d'azote.* Note (*) de Mme **Annie Sekera** et M. **Paul Rumpf**, présentée par M. Marcel Delépine.

On prépare ainsi avec d'excellents rendements les composés méthyléniques $CH_2\langle(-NR-SO_2-Ar)_2$, même lorsque ces derniers n'ont pu être obtenus par action directe du formaldéhyde sur les sulfamides correspondants. Les carboxamides monosubstitués ne réagissent pas dans les mêmes conditions. Un mécanisme réactionnel est proposé et parait rendre compte de l'ensemble des résultats expérimentaux.

Nos recherches expérimentales ont porté simultanément sur les sulfamides et amides de formules :



p-$CH_3-C_6H_4-SO_2-NH-R$ (R étant CH_3, n-C_4H_9 ou C_6H_5)

$X_3C-CO-NH-R$ (X étant H ou Cl ; R étant CH_3, C_6H_5 ou p-$NO_2-C_6H_4$)

Elles ont abouti à la mise au point d'une méthode générale de préparation des composés méthyléniques $CH_2\langle(-NR-SO_2-C_6H_4-CH_3)_2$ alors que, seul, le premier terme de cette série ($R = CH_3$) a pu être obtenu par action directe du formaldéhyde en milieu alcalin ou acide.

Le mode opératoire suivant fournit très vite un rendement à peu près quantitatif. On dissout à chaud 0,05 mole de sulfamide dans 50 ml de xylène sec; on y ajoute 2 g d'anhydride phosphorique et 0,05 mole de diméthylsulfoxyde préalablement séché par distillation sous pression réduite sur de l'hydrure de calcium. Le mélange est maintenu à 150° pendant 3 h. Après décantation, la solution refroidie est neutralisée et épuisée trois fois à l'aide de 10 ml de lessive de soude à 10 %. Lavée deux fois avec 10 ml d'eau, la fraction xylénique est séchée sur du chlorure de calcium pendant 12 h. L'évaporation du solvant fournit une huile qui cristallise par addition d'éther.

La même réaction peut être effectuée en l'absence d'agent déshydratant acide, mais le chauffage à 150° doit alors être prolongé pendant 10 h.

$C_{17}H_{22}N_2O_4S_2$ ($R = CH_3$). Après recristallisation dans l'alcool à 95 %, F_{Maquenne} 120°, Rdt 94 %. Calculé %, C 53,36; H 5,79; N 7,32; S 16,76; trouvé %, C 53,40; H 5,70; N 7,32; S 16,79.

$C_{23}H_{34}N_2O_4S_2$ ($R = n$-C_4H_9). F 92°, Rdt 92 %. Calculé %, C 59,19; H 7,34; N 6,00; S 13,74; trouvé %, C 58,98; H 7,35; N 5,87; S 13,28.

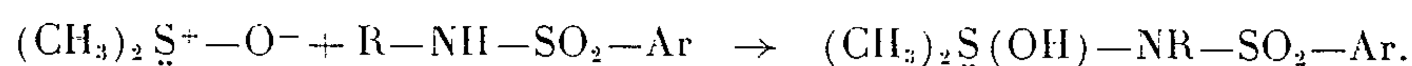
$C_{27}H_{26}N_2O_4S_2$ ($R = C_6H_5$). Après recristallisation dans le benzène, F 230°, Rdt 92 %. Calculé %, C 64,01; H 5,17; N 5,52; S 12,65; trouvé %, C 63,95; H 5,17; N 5,58; S 12,69.

Dans les mêmes conditions, nous n'avons obtenu aucun produit de réaction avec tous les amides carboxyliques monosubstitués sur l'atome

d'azote, indiqués ci-dessus, même avec le méthyl-trichloracétamide et le paranitro-acétanilide dont le groupement —NH— est cependant relativement acide. Ces résultats nous ont paru fort surprenants, car on sait que l'acétamide et le benzamide, chauffés en solution dans le diméthylsulfoxyde, fournissent précisément des dérivés méthyléniques ([1]), alors que les di- et trichloracétamides se comportent comme les sulfamides non substitués sur l'atome d'azote [([2]), ([3])] : sous l'action d'agents déshydratants, ils se condensent avec le diméthylsulfoxyde en sulfilimines caractérisées par le groupement : $(CH_3)_2S^+—N^-—$.

Il convient cependant de signaler que la réaction étudiée est, avec le benzamide ou l'acétamide, beaucoup plus difficile qu'avec les sulfamides substitués : l'obtention d'un bon rendement en méthylène bis-acétamide exige un long chauffage à haute température (36 h à 190°). Dans ces conditions, comme en présence d'acides, peut intervenir une décomposition du diméthylsulfoxyde en méthanthiol et formaldéhyde ([4]); V. J. Traynelis et W. L. Hergenrother ([1]) ont expliqué la formation du dérivé méthylénique par la condensation d'une molécule de cet aldéhyde avec deux molécules d'acétamide. Le seul point remarquable est que l'amide carboxylique parait, comme les ions H^-, catalyser la décomposition de la sulfinone. Nous avons vérifié qu'avec du polyoxyméthylène se dépolymérisant rapidement en formaldéhyde dans le xylène bouillant, on aboutit effectivement à des résultats identiques, ce qui confirme le mécanisme envisagé ([1]). En revanche, nous avons déjà signalé que, dans les conditions convenant pour une réaction rapide et complète du diméthylsulfoxyde, le formaldéhyde ne réagit pas avec la plupart des sulfamides substitués. L'addition d'un mercaptan ne s'est pas montrée favorable. Par conséquent, le processus réactionnel complexe ne fait intervenir dans ce cas ni l'aldéhyde libre $CH_2=O$, ni le semi-thioacétal $CH_3—S—CH_2OH$.

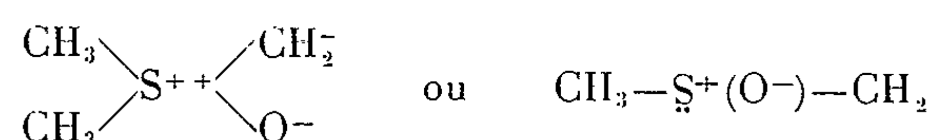
Une interprétation plausible apparaît, si l'on considère le mécanisme proposé par H. H. Szmant ([5]) pour la formation des sulfilimines, comparable à celle des bases de Schiff ([6]) :



$$(CH_3)_2S^+—O^- + R—NH—SO_2—Ar \rightarrow (CH_3)_2S(OH)—NR—SO_2—Ar.$$

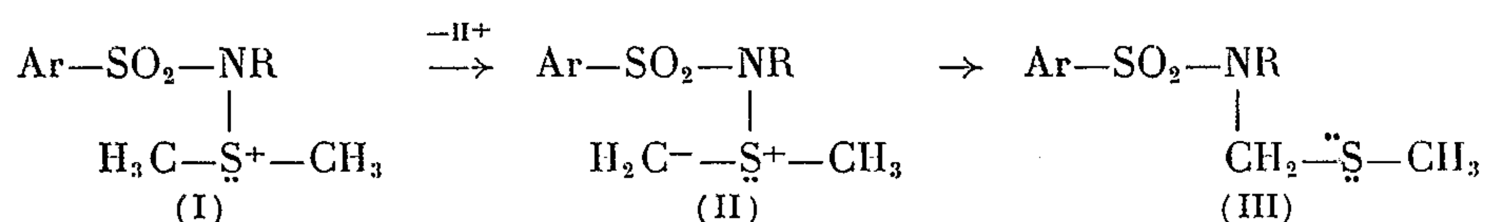
Si R est un atome d'hydrogène, il est éliminé avec l'hydroxyle, l'anhydride phosphorique agissant comme déshydratant, et l'on obtient la sulfilimine $(CH_3)_2S^+—N^-—SO_2—Ar$.

Dans le cas envisagé ici, R est un radical hydrocarboné et la déshydratation ne peut s'effectuer qu'aux dépens d'un des hydrogènes méthyliques : la formation d'ylides tels que

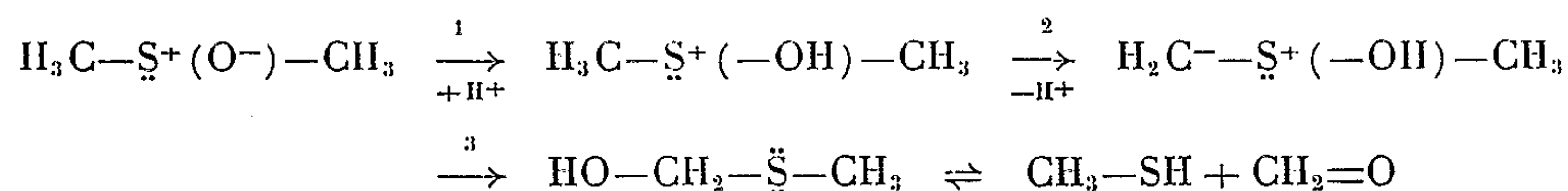


exige un réactif extrêmement basique, mais dans le cas particulier du complexe résultant de l'addition d'un sulfamide à la sulfinone, elle est

certainement facilitée par l'effet fortement acidifiant du groupement voisin $-SO_2-NR-$. Il semble donc plausible qu'une molécule d'anhydride phosphorique (ou un ion H^+ en milieu acide) ayant arraché à l'état d'ion HO^- l'hydroxyle fixé sur l'atome de soufre, le cation (I) formé subisse une ionisation transitoire en ylide (II), entraînant un déplacement simultané ou consécutif du groupement sulfamidique qui se détache de l'atome S^+ pour se fixer *à l'état de cation* sur le groupement $-CH_2^-$ voisin :

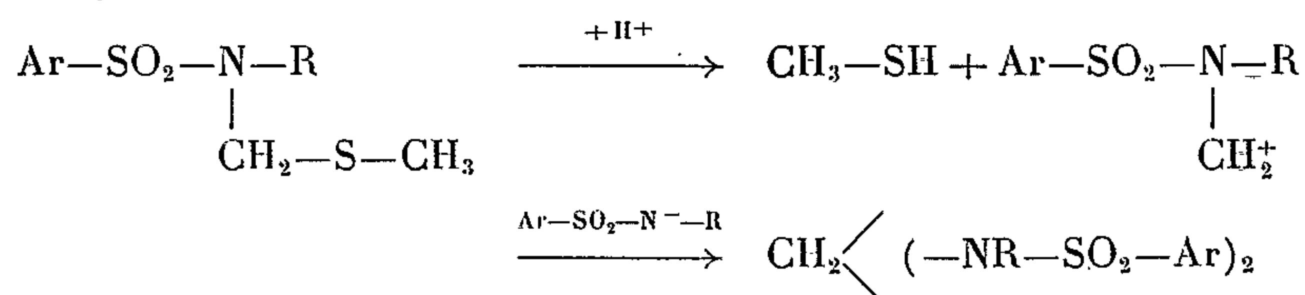


Sous réserve de vérifications par des recherches cinétiques, des processus analogues à la formation de (III) expliquent toutes les réactions dans lesquelles le groupement $-SO-$ se comporte comme un agent d'oxydation, en particulier *la décomposition du diméthylsulfoxyde* envisagée ci-dessous :



L'expérience confirme effectivement (4) que la décomposition est particulièrement facile dans le cas des sulfoxydes du type $R-SO-CH_2-CO_2H$: l'effet acidifiant bien connu du carboxyle en α accélère l'étape réactionnelle 2, la plus lente.

D'une manière très classique, on peut représenter les étapes finales de la formation du composé méthylénique en tenant compte de l'acidité du sulfamide :



A aucun moment n'interviendrait le formaldéhyde libre.

(*) Séance du 8 février 1965.

(1) V. J. Traynelis et W. L. Hergenrother, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 221.

(2) D. S. Tarbell et C. Weaver, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 2939.

(3) D. Edwards et J. B. Stenlake, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 3272.

(4) W. J. Kenney, J. A. Walsch et D. A. Davenport, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 4019.

(5) H. H. Szmant, *Organic sulfur compounds*, Pergamon Press, 1961, p. 154.

(6) On admet aujourd'hui la possibilité d'un décet électronique autour de l'atome de soufre, notamment pour interpréter certaines réactions des thioéthers acétyléniques (7).

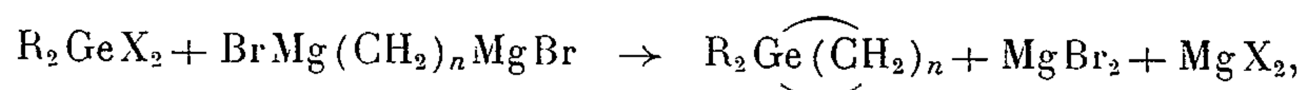
(7) J. F. Arens, *Advances in Organic Chemistry*, Interscience Pub., New York, 1960, p. 152.

(Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de composés cyclaniques du germanium à quatre chaînons.* Note (*) de MM. **Pierre Mazerolles, Michel Lesbre** et **Jacques Dubac**, transmise par M. Marcel Delépine.

La synthèse de composés germanocyclaniques à quatre chaînons a été réalisée en appliquant la réaction de Würtz à des dérivés dihalogénés du germanium. La structure cyclobutanique de ces nouveaux composés, établie par une étude physique, est confirmée par leur grande réactivité chimique.

Les germanocyclanes à cinq et six chaînons sont obtenus par l'action d'un polyhalogénure de germanium sur un dimagnésien aliphatique [(1) à (3)] :

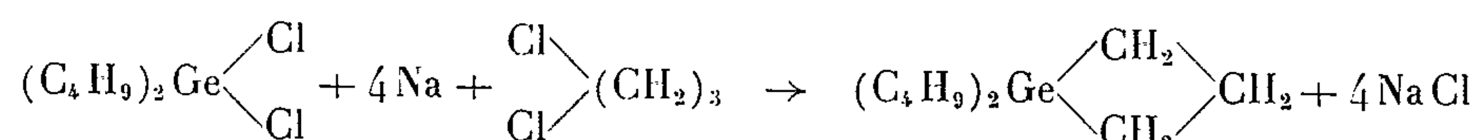


$$R_2GeX_2 + BrMg(CH_2)_nMgBr \rightarrow R_2Ge(CH_2)_n + MgBr_2 + MgX_2,$$

avec $R = Cl$; C_2H_5; C_6H_5. X=Cl ou Br. $n = 4$ ou 5.

Cette méthode ne pouvant convenir pour préparer les germanocyclanes à quatre chaînons (le dimagnésien du dibromo-1.3 propane n'étant pas accessible) nous avons essayé d'obtenir ces dérivés par l'action d'un métal alcalin sur un dérivé dihalogéné du germanium.

1. Synthèse des dialcoylgermanocyclobutanes. — *a. Action du sodium sur le mélange équimoléculaire de dichlorure de dibutylgermanium et de dichloro-1.3 propane en solution xylénique :*

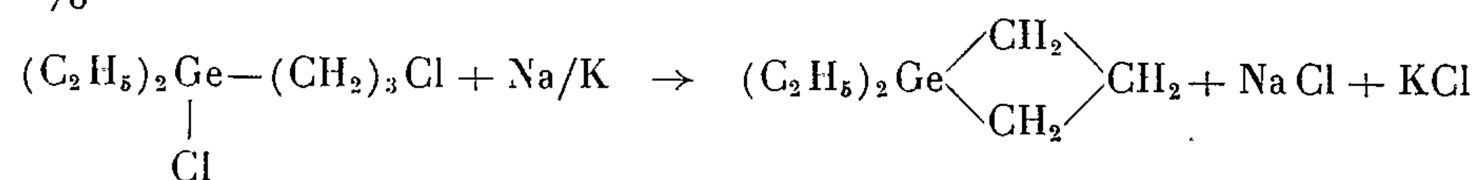


$$(C_4H_9)_2GeCl_2 + 4\,Na + Cl_2(CH_2)_3 \rightarrow (C_4H_9)_2Ge(CH_2)_2CH_2 + 4\,NaCl$$

La réaction, même en milieu très dilué, conduit surtout à des polymères; le produit est difficile à isoler et le rendement faible (10 %).

b. Action d'un métal alcalin sur les chlorures de dialcoyl chloro-3-propyl-germanium : $R_2Ge(X)-(CH_2)_3X$. — Les dérivés dichlorés ($X = Cl$; $R = C_2H_5$; C_4H_9), obtenus par la méthode de Lesbre et coll. (4), nous ont permis de préparer avec un bon rendement le diéthyl- et le dibutylgermanocyclobutane.

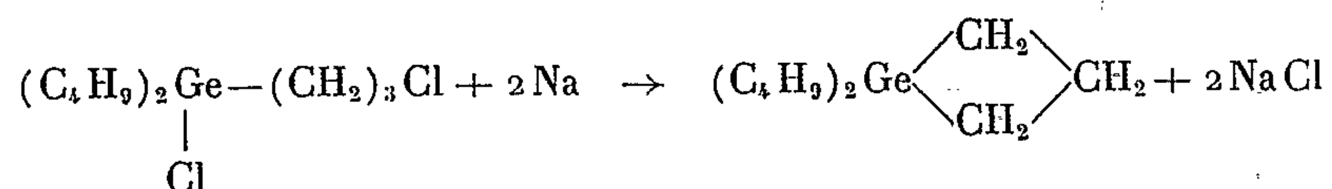
— Par action de l'alliage Na/K (eutectique liquide 22,6 % Na, 77,4 % K) sur le chlorure de diéthylchloro-3 propylgermanium dans le toluène bouillant, on obtient le diéthylgermanocyclobutane avec un rendement de 35 % :



$$(C_2H_5)_2Ge(Cl)-(CH_2)_3Cl + Na/K \rightarrow (C_2H_5)_2Ge(CH_2)_2CH_2 + NaCl + KCl$$

A côté des polymères, il se forme également dans la réaction une faible quantité de diéthylpropylgermane $(C_2H_5)_2Ge(H)-C_3H_7$ (bande d'absorption dans l'infrarouge vers 2 000 cm^{-1} due au vibrateur Ge—H) séparable par chromatographie.

— Par action du sodium sur le chlorure de dibutylchloro-3 propylgermanium, on obtient de même le dibutylgermanocyclobutane : le point d'ébullition de ce composé permet d'utiliser le xylène comme solvant. L'élévation de température accroît considérablement le rendement (75 %) :



Il se forme une faible quantité de dibutylpropylgermane (bande d'absorption Ge—H vers 2 000 cm^{-1}) facilement éliminée par chromatographie.

2. Propriétés physiques des dialcoylgermanocyclobutanes. — *a. Réfraction moléculaire.* — La R. M. expérimentale, mesurée sur deux produits chromatographiquement purs, est supérieure à la R. M. théorique. Cette exaltation notable de la R. M. est une caractéristique essentielle des cycles à trois et quatre chaînons ([5]). Les incréments de liaison utilisés dans le calcul de la R. M. théorique sont :

R_D C—C (aliphatique) = 1,29,
R_D C—C (cyclobutane) = 1,37,
R_D C—C (cyclopropane) = 1,49,
R_D Ge—C (aliphatique) = 3,05.

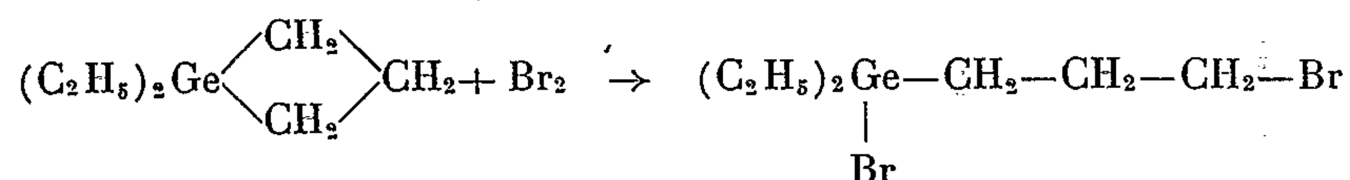
D'après nos résultats expérimentaux nous prenons : R_D Ge—C (cyclobutane) = 3,24.

b. Spectre infrarouge. — Sommer et coll. ([6]) ont mis en évidence dans les spectres infrarouges des silacyclobutanes une bande d'absorption à 8,9 μ (1123 cm^{-1}) caractéristique du cycle à quatre chaînons. Les deux germanocyclobutanes présentent un maximum d'absorption à 1114 cm^{-1}; cette bande n'apparaît dans aucun des spectres infrarouges des composés résultant des réactions d'ouverture du cycle.

3. Réactivité chimique du cycle germanocyclobutanique. — Contrairement aux dérivés cyclaniques du germanium à cinq et six chaînons dont le cycle, sans tension importante, est stable, les germanocyclobutanes présentent une grande réactivité chimique due à la forte tension du cycle.

— Comme les composés cyclaniques du silicium à quatre chaînons [([7]), ([8]), ([9])], les germanocyclobutanes ont des propriétés réductrices : le nitrate d'argent en solution alcoolique est réduit instantanément à froid; tandis qu'à chaud, le chlorure mercurique est réduit à l'état métallique.

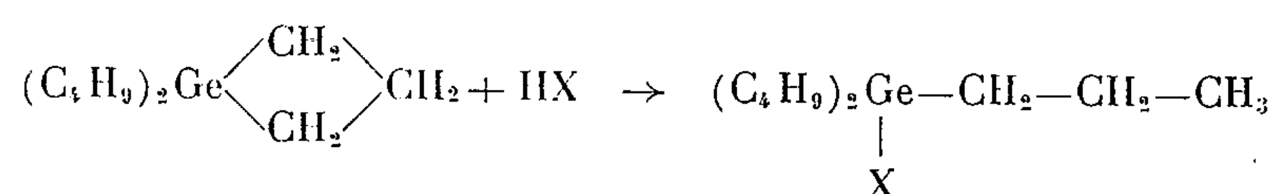
— Le brome, à froid, ouvre le cycle par rupture d'une liaison Ge—C :



La réaction du brome sur les silacyclobutanes est caractéristique [(10), (11), (12)] et tout à fait comparable. Dans les mêmes conditions, le brome est sans action sur les germanocyclopentanes et les germanocyclohexanes [(2), (3)].

— L'hydrure $AlLiH_4$, en solution éthérée, ouvre le cycle des dialcoylgermanocyclobutanes pour donner les dialcoylpropylgermanes (spectre infrarouge : Ge—H vers 2 000 cm^{-1}). Cependant le cycle résiste à l'action de l'hydrogène moléculaire sous pression.

— Les hydracides réagissent quantitativement par rupture d'une liaison Ge—C du cycle :



$$(C_4H_9)_2Ge\langle{}^{CH_2}_{CH_2}\rangle CH_2 + HX \rightarrow (C_4H_9)_2Ge(X)—CH_2—CH_2—CH_3$$

Constantes physiques et analyses des composés organogermaniques préparés :

	É (°C/mm Hg).	d_4^{20}.	n_D^{20}.	RM_D calc.	RM_D tr.	C % calc.	C % tr.	H % calc.	H % tr.
$(C_2H_5)_2Ge(CH_2)_3$ (cycle).....	78/80	1,0853	1,4738	44,73	44,73	48,65	48,58	9,33	9,21
$(C_4H_9)_2Ge(CH_2)_3$ (cycle).....	112/18	1,0163	1,4742	63,32	63,32	57,71	57,55	10,56	10,40
$(C_4H_9)_2Ge(H)—C_3H_7$....	96/13	0,9774	1,4569	65,00	64,3	57,21	57,40	11,35	11,11

	É (°C/mm Hg).	d_4^{20}.	n_D^{20}.	RM_D calc.	RM_D tr.	Ge % calc.	Ge % tr.	X % calc.	X % tr.
$(C_2H_5)_2Ge(Br)(CH_2)_3Br$...	111/1,5	1,6640	1,5250	61,64	61,3	21,82	21,9	48,05	48,11
$(C_4H_9)_2Ge(Cl)—C_3H_7$.....	124/13	1,0593	1,4645	69,02	69,1	27,35	27,6	13,36	13,50
$(C_4H_9)_2Ge(Br)—C_3H_7$.....	137/15	1,2243	1,4816	72,51	72,1	23,43	23,6	25,79	25,83
$(C_4H_9)_2Ge(I)—C_3H_7$.....	144/14	1,3609	1,5082	78,11	78,1	20,34	20,5	35,56	35,64

(*) Séance du 15 février 1965.

(1) R. SCHWARZ et W. REINHARDT, *Ber.*, 65, 1932, p. 1743.

(2) P. MAZEROLLES, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1907.

(3) P. MAZEROLLES et J. DUBAC, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1103.

(4) M. LESBRE, J. SATGÉ et M. MASSOL, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1548.

(5) C. A. COULSON et W. E. MOFFITT, *J. Chem. Phys.*, 15, 1947, p. 151.

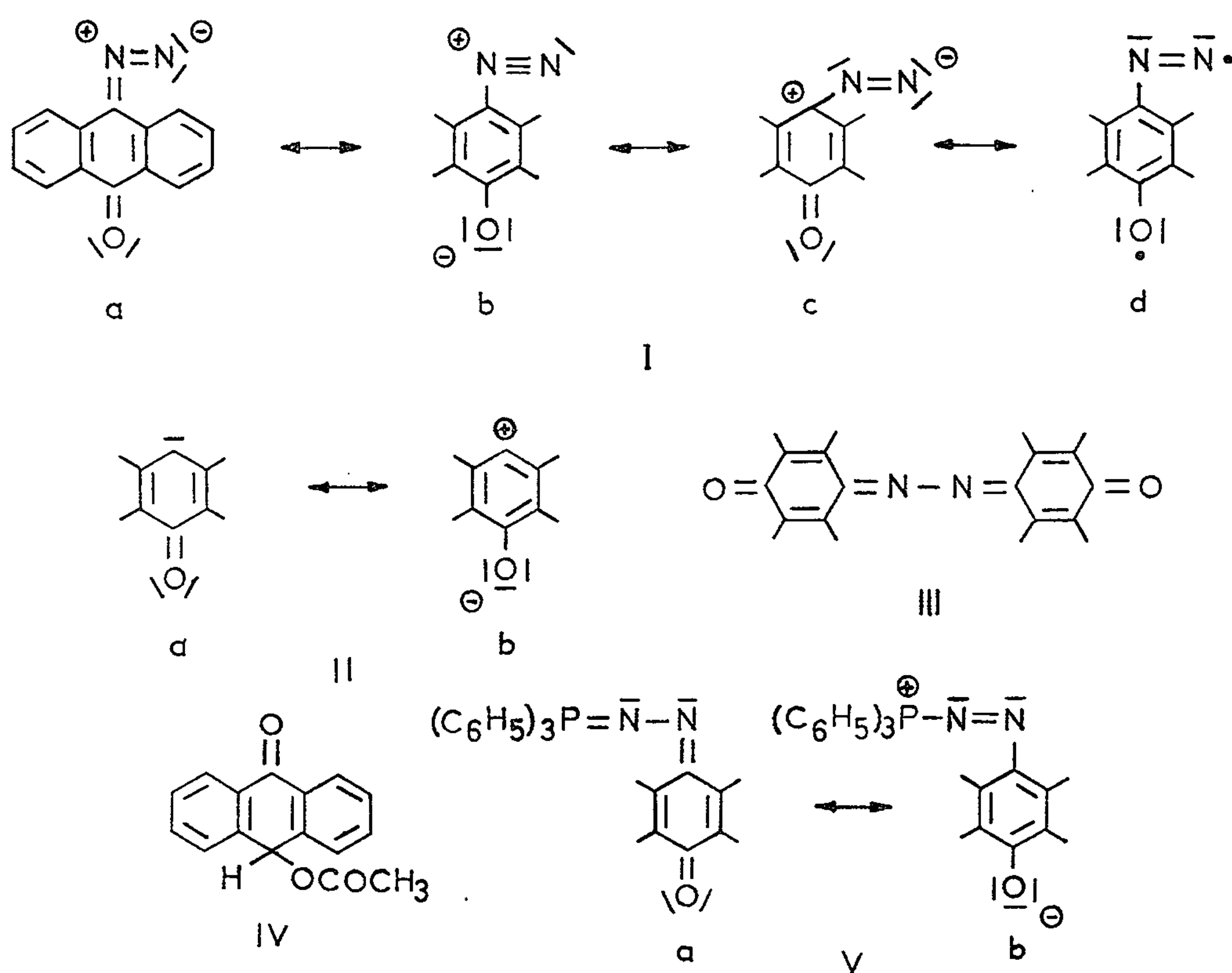
([6]) L. H. SOMMER, U. F. BENNET, P. G. CAMPBELL et D. R. WEYENBERG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 3295.
([7]) H. GILMAN et W. H. ATWELL, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 2905.
([8]) H. GILMAN et W. H. ATWELL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 2687.
([9]) H. GILMAN et W. H. ATWELL, *J. Organometal. Chem.*, 2, 1964, p. 277.
([10]) W. H. KNOTH Jr et R. V. LINDSEY, *J. Org. Chem.*, 23, 1958, p. 1392.
([11]) R. MUELLER, R. KOHNE et H. BEYER, *Ber.*, 95, 1962, p. 3030.
([12]) G. FRITZ et J. GROBE, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 315, 1962, p. 167.

(*Laboratoire des Organométalliques, de la Faculté des Sciences
118, route de Narbonne, Toulouse.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *La diazoanthrone : sa préparation et quelques-unes de ses propriétés.* Note (*) de MM. **Georges Cauquis**, **Gilbert Reverdy** et Mlle **Marie Rastoldo**, transmise par M. Louis Néel.

La diazoanthrone (I) a été préparée et quelques-unes de ses propriétés ont été étudiées. A cette occasion, certaines erreurs figurant dans la littérature ont été corrigées et l'azine de l'anthraquinone (III) et la triphénylphosphazinoanthrone (V) ont été obtenues.

Une récente publication [1] nous incite à présenter nos propres résultats relatifs à la préparation et à quelques-unes des propriétés de la diazoanthrone (I). On peut écrire pour ce composé diverses formules limites qui permettent de penser qu'il est susceptible de réagir comme un diazoalkane apparenté au diphényldiazométhane [formule (*a*)], comme un cation diazonium [formule (*b*)] ou un carbocation [formule (*c*)] ainsi que, éventuellement [2], comme un diradical [formule (*d*)]. La formule (I *a*), en particulier, laisse supposer l'existence, au cours de certaines réactions de (I), d'un intermédiaire (II), vinylogue de cétocarbène présentant un caractère aromatique et électrophile [formule (II *b*)].



L'unique publication antérieurement consacrée à la diazoanthrone [3], la décrit comme un solide fondant au-dessus de 300°, obtenu par action de l'azide de méthanesulfonyle sur l'anthrone en milieu fortement basique (mélange pyridine-pipéridine) et que l'acide acétique transformerait en un mélange de dihydroxy-10.10′ azo-9.9′ anthracène et de dianthranol.

En fait, la reproduction de ce mode opératoire de préparation [4] a donné entre nos mains un mélange contenant à côté de la diazoanthrone (I) (Rdt 21 %) de l'azine de l'anthraquinone (III) (Rdt 74 %) qu'on sépare aisément en raison de son insolubilité dans le méthanol.

Le second composé, (III), $C_{28}H_{16}N_2O_2$, $F_{déc}$ 390-391° (xylène), ν_{CO} 1670 cm^{-1}, λ_{max} mμ (log ε) : 233 (4,80), 260 (4,44), 313 (4,44) et 381 (4,23) (chlorure de méthylène), qui n'était pas connu, s'hydrolyse par l'alcool chlorhydrique en anthraquinone et en hydrazine, caractérisée sous forme de l'azine du diméthylaminobenzaldéhyde [5].

Quant à la diazoanthrone (I), $F_{déc}$ 190-192° (méthanol), elle a été caractérisée par son analyse, $C_{14}H_8N_2O$, son spectre infrarouge [ν_{CO} 1650 cm^{-1}, ν_{N_2} 2 060 cm^{-1} [6]], son spectre R. M. N. ($CDCl_3$) ainsi que par son spectre d'absorption ultraviolette et visible [λ_{max} mμ (log ε) : 238 (4,47), 253 (4,28), 268 (4,21), 304 (4,04), 381 (4,06) et 403 (4,33) (cyclohexane)].

Après comparaison de la fréquence infrarouge de la bande carbonyle à celle de la même bande chez l'anthrone (1660 cm^{-1}) et chez l'anthraquinone (1670 cm^{-1}), on peut penser que c'est la formule (*a*) qui possède le poids le plus élevé dans la représentation du composé (I). La même conclusion semble également s'imposer après comparaison du spectre R.M.N. de la diazoanthrone à ceux de l'anthrone et de l'acétoxyanthrone (IV) (*voir* plus bas). Ces divers spectres présentent en effet à côté de six protons aromatiques de position normale [$\delta = 7{,}0$ à $7{,}7.10^{-6}$ dans le cas de la diazoanthrone, la référence interne étant $Si(CH_3)_4$], deux protons aromatiques fortement déblindés ($\delta = 8{,}2$ à $8{,}5.10^{-6}$ pour la diazoanthrone) dont la position doit sans doute être attribuée au voisinage d'un groupe carbonyle présentant une polarisation normale.

Comparativement au diphényldiazométhane, la diazoanthrone possède une stabilité qui, sans atteindre celle qui est suggérée dans [3], n'en est pas moins remarquable : après une ébullition de 48 h dans le méthanol, 95 % du composé sont inchangés, 5 % étant transformés en azine (III). La diazoanthrone semble donc peu apte à arracher un atome d'hydrogène du solvant sous le seul effet de la température, ainsi que le fait son homologue inférieur, la diazobenzoquinone [7]. Par contre, l'ébullition dans la pyridine transforme rapidement la diazoanthrone en azine (III) (Rdt 53 %). Cette influence d'un milieu basique sur la formation de l'azine s'explique mal si l'on retient le processus généralement admis pour ce type de transformation [8] et qui consisterait en une attaque du carbène (II)

sur le diazo (I) non encore transformé. De toute façon, elle incite à penser que le mode de préparation de (I) décrit dans ([3]) n'est pas favorable.

De fait, la formation d'azine (III) lors de l'action de l'azide de méthane-sulfonyle sur l'anthrone peut être évitée si la réaction est réalisée en un milieu relativement peu basique constitué par une solution diluée de diéthylamine dans le benzène. Le rendement en diazoanthrone peut ainsi être élevé sans difficulté à 78 %.

L'acide acétique transforme également très rapidement la diazoanthrone : une courte ébullition donne avec un excellent rendement l'acétoxy-10 anthrone-9 (IV), caractérisée par son spectre infrarouge (ν_{CO} 1670 et 1725 cm^{-1}), par son spectre R. M. N. ($CDCl_3$) présentant trois protons à $\delta = 2{,}2 . 10^{-6}$, un proton à $7{,}2 . 10^{-6}$ et huit protons aromatiques entre 7,4 et $8{,}5 . 10^{-6}$, ainsi que par son identification à un échantillon préparé selon ([9]). Cette transformation, qui peut s'expliquer par l'attaque de l'anion CH_3COO^- sur le dérivé (I) réagissant selon la formule (*c*) permet de mieux comprendre les observations décrites dans ([3]) : l'acide acétique, en agissant sur le mélange de diazoanthrone (I) et d'azine (III), issu de la préparation effectuée en milieu très basique, permet tout d'abord d'isoler l'azine, insoluble dans ce solvant et non attaquée, ainsi que nous avons pu le vérifier. C'est elle qui fut identifiée à tort au dihydroxyazoanthracène. Quant à la diazoanthrone elle-même, elle est transformée en acétoxy-anthrone qui fut assimilée au dianthranol.

Une réaction apparemment caractéristique des diazoalkanes ([10]) à laquelle participe également la diazoanthrone (I) est sa condensation avec la triphénylphosphine qui se produit par simple chauffage au reflux dans un solvant polaire tel que le tétrahydrofuranne ou l'acétonitrile pour donner naissance à la triphénylphosphazinoanthrone (V), $C_{32}H_{23}N_2OP$, $F_{déc}$ 218-220° ([11]) (benzène). Aussi bien son spectre ultraviolet et visible [λ_{max} mμ (log ε) : 246 (4,62), 300 (4,02), 350 (4,01) et 448 (4,27) (chloroforme)] que son spectre infrarouge (ν_{CO} 1640 cm^{-1}) permettent de penser que ce composé est représenté préférentiellement par la formule dihydroaromatique (V *a*). D'ailleurs, il donne naissance, par action du gaz chlorhydrique sur sa solution éthanolique anhydre, à un sel présentant une forte bande carbonyle à 1670 cm^{-1}; la protonation s'est donc produite vraisemblablement sur l'un des atomes d'azote et non pas au niveau du groupe carbonyle.

D'autres réactions de la diazoanthrone sont actuellement à l'étude.

(*) Séance du 1er février 1965.

([1]) M. Regitz, *Ber.*, 97, 1964, p. 2742.

([2]) M. J. S. Dewar et A. N. James, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 917 et 4265.

([3]) W. Pelz, Brevet américain n° 2.950.273 du 23 août 1960; voir *C. A.*, 55, 1961, 2116 *i*.

([4]) L'azide de méthane sulfonyle est préparé selon J. H. Boyer, C. H. Mack, N. Goebel et L. R. Morgan, *J. Org. Chem.*, 23, 1958, p. 1051.

(5) M. PESEZ et A. PETIT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1947, p. 122.
(6) P. YATES, B. L. SHAPIRO et J. FUGGER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 5756.
(7) CHI-HUA WANG, *Proc. Chem. Soc.*, 1961, p. 309.
(8) W. KIRMSE, *Carbene Chemistry*, Academic Press, New-York, 1964, p. 86.
(9) L. F. FIESER et H. HEYMANN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 376.
(10) L. HORNER et H. HOFFMANN, in *Neuere Methoden der Präparativen Organischen Chemie*, W. Foerst, édit., Verlag Chemie, Weinheim, 1963.
(11) Nos points de fusion instantanée, déterminés à l'aide du bloc de Maquenne, sont généralement supérieurs à ceux qui sont indiqués dans (1).

(*Laboratoire de Chimie organique physique II,*
Centre d'Études nucléaires,
B. P. n° 269, *Grenoble, Isère.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'oxydation des magnésiens d'amines.* Note (*) de Mme **Magdeleine Mousseron-Canet** et M. **Jean-Pierre Boca**, transmise par M. Max Mousseron.

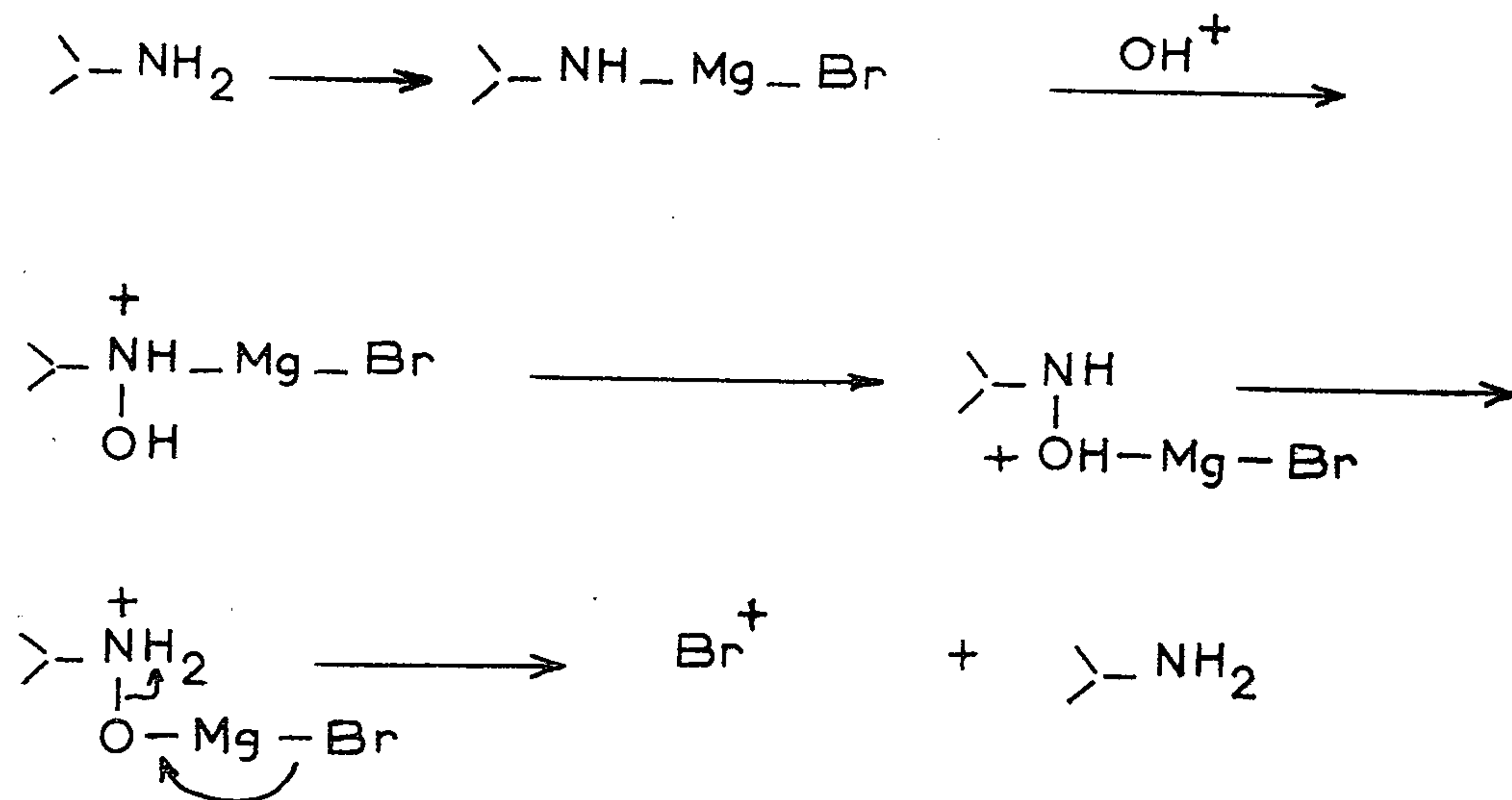
L'oxydation par les peracides de magnésiens d'amines n'a pas conduit à un composé N-hydroxy, mais à un composé bromé.

En vue de synthétiser des composés N-hydroxy, l'oxydation par les peracides de magnésiens d'amines, a été envisagée ([1]). La littérature indique en effet que la phénylhydroxylamine est obtenue par oxydation du magnésien de l'aniline, au moyen d'une solution éthérée d'eau oxygénée ([2]). De même, l'oxydation par l'eau oxygénée du magnésien de l'indole et du scatole ([3]), est décrite dans la littérature, comme conduisant au N-hydroxyindole et au N-hydroxyscatole.

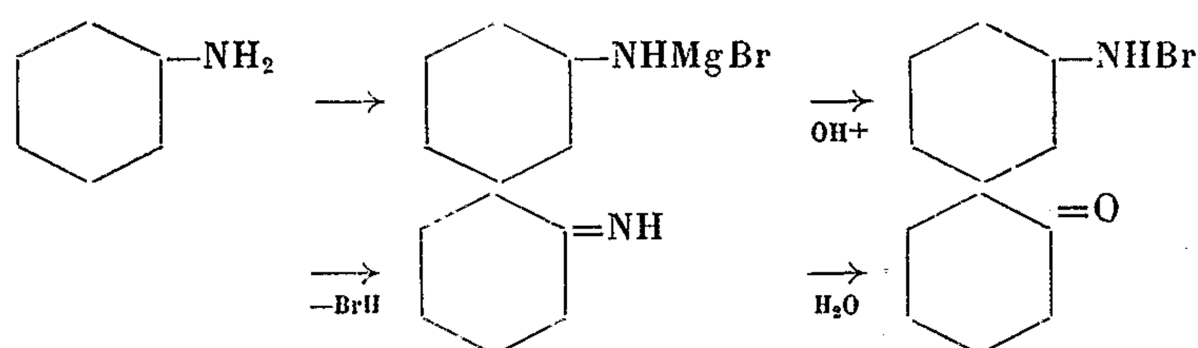
L'utilisation d'une solution éthérée d'acide monoperphtalique, ou d'acide *p*-nitroperbenzoïque ([4]), nous a paru préférable à l'emploi de l'eau oxygénée comme agent oxydant. Dans ce dernier cas, l'hydrolyse du magnésien doit en effet intervenir en même temps que l'oxydation de l'amine libérée.

L'oxydation perphtalique du magnésien de l'aniline ne nous a pas conduit à la phénylhydroxylamine attendue, mais à un composé bromé. L'analyse, l'étude spectrale, la préparation d'un échantillon de référence, nous ont montré qu'il s'agissait de la *p*-bromoaniline F 66°. C_6H_6NBr, calculé %, Br 46,50 ; trouvé %, Br 46,46.

Un mécanisme réactionnel, faisant intervenir la génération d'un brome positif, peut expliquer ce résultat :



Ce résultat a été justifié par l'oxydation perphtalique du magnésien de la cyclohexylamine en N-bromocyclohexylamine, déshalogénée en imine correspondante, facilement hydrolysée en cyclohexanone.



D'une façon identique, l'action des peracides sur le magnésien du carbazole a conduit au bromo-3-carbazole F 199° $C_{12}H_8NBr$, calculé %, Br 32,5; trouvé %, Br 32,25. L'échantillon de référence a été obtenu par l'action du N. B. S. sur le carbazole.

Notre étude en série indolique a conduit à des résultats similaires ([5]). Le bromo-3-indole, le bromo-3-méthyl-2-indole, le bromo-2-scatole ont été obtenus par oxydation par l'acide *p*-nitroperbenzoïque des magnésiens correspondants. Dans chaque expérience, le bromure d'indolylmagnésium a été préparé à l'abri de la lumière et de l'air, en solution éthérée. Pour éviter une oxydation par le peracide, de l'indole n'ayant pas réagi, on a employé la quantité stœchiométrique de solution éthérée de peracide, correspondant au titre du magnésien formé (le dosage iodométrique donne un titre de 60-70 %). La solution éthérée de peracide est ajoutée goutte à goutte à température ambiante, sous azote, en 15 mn. L'addition terminée, l'agitation est poursuivie jusqu'à ce qu'une prise d'essai ne colore plus l'iodure de potassium. La décomposition par l'eau et le chlorure d'ammonium, les lavages avec le carbonate et l'eau, le séchage de la solution éthérée ont été faits sous azote et à l'abri de la lumière. Les éthers sont chassés sous vide. Le produit brut formé est un solide blanc. Le composé bromé est obtenu pur, par chromatographie sous azote, sur colonne de silicagel, avec un rendement de 60 à 65 %. Le bromo-3 indole a ainsi été obtenu. F 65-67°. L'échantillon de référence a été préparé par action du N. B. S. sur l'indole, dans le tétrachlorure de carbone. De même pour le bromo-3-méthyl-2 indole. F 86-87°.

Dans le cas du scatole, l'analyse du produit bromé a révélé qu'il ne contenait qu'un seul atome de brome, alors que la littérature montre que l'action du bromophtalimide sur le scatole, conduit à un dérivé dibromé dont la structure n'a pu être clarifiée ([6]). L'étude par résonance magnétique nucléaire du produit bromé, a révélé qu'il s'agissait du bromo-2 scatole : disparition du signal à 3,38 caractéristique du proton en α du scatole, disparition du couplage du méthyle à 7,72-7,74, apparition du nouveau signal à 7,81. Les deux massifs aromatiques sont superposables

dans les spectres du scatole et du dérivé monobromé. Ces résultats s'accordent avec des conclusions récentes de la littérature (7) fixant en 2 le site primaire des substitutions électrophiles dans le noyau du scatole.

(*) Séance du 8 février 1965.

(1) M. Mousseron-Canet et J.-P. Boca, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1759.
(2) J.-F. Durand et R. Naves, *Comptes rendus*, 180, 1925, p. 521; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 38, 1925, p. 766.
(3) F. Ingraffia, *Gazz. Chim. Ital.*, 63, 1933, p. 175; *Chem. Abstr.*, 27, 1933, p. 3710.
(4) M. Vilkas, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1401.
(5) M. Mousseron-Canet et J.-P. Boca, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965.
(6) N. I. Putokhin, *J. Gen. Chem.* (U. R. S. S.), 15, 1945, p. 332; *Chem. Abstr.*, 40, 1946, p. 3741.
(7) E. Noland et N. Robinson, *Tetrahedron*, 3, 1958, p. 68-72.

(*École Nationale Supérieure de Chimie,*
8, *rue de l'École-Normale, Montpellier, Hérault.*)

MINÉRALOGIE. — *Inclusions fluides salines dans les cristaux du gypse oligocène à Foraminifères, de Portel (Aude).* Note (*) de Mlle **Christiane Rosset**, présentée par M. Jean Orcel.

En clivant un cristal de gypse, on peut provoquer l'évaporation de la saumure d'une inclusion fluide primaire (d'âge stampien) et photographier l'évolution de la cristallisation du sel en résultant.

Les cristaux étudiés proviennent de Portel (Aude) où une plâtrière exploite une couche de gypse saccharoïde de 12 m de puissance; cette couche est incluse dans une série de marnes et de calcaires dont l'âge *stampien* a pu être précisé par une étude nouvelle de la faune de cette partie méridionale du bassin de Narbonne ([1]).

Au-dessus de la couche exploitée, des marnes blanchâtres contiennent sur 20 cm d'épaisseur des cristaux de gypse. Ces cristaux ont le même faciès que ceux du Ludien du bassin de Paris. Ils sont lenticulaires et peuvent atteindre 15 cm dans leur plus grande dimension. Leur couleur est jaune brun.

Une première de leurs particularités est de contenir habituellement des fossiles en inclusion, bien visibles par transparence dans les lames de clivage. Ils ont été signalés dès 1926 par Durand et Astre ([3]) qui décrivent, ainsi inclus, des Gastéropodes (*Potamides*), des Ostracodes et des oogones de Characées. Ajoutons [recherches personnelles récentes ([1])] des Foraminifères (Miliolidés) que nous avons pu extraire par la méthode de P. Marie ([2]).

Ce sont d'autres particularités, d'ordre minéralogique, qui font l'objet de cette Note préliminaire.

L'observation de ces cristaux révèle tout d'abord des zones de teinte différente qui correspondent à l'accroissement de faces planes ou courbes. Comme G. Deicha l'a déjà signalé ([4]), le développement des faces planes donne du gypse incolore, alors que celui des faces courbes donne du gypse coloré en brun jaune. De plus, les zones d'accroissement sont plus serrées dans les secteurs d'accroissement de faces courbes que dans ceux des faces planes.

Étude au microscope. — On observe des cavités secondaires à forme régulière, à faces courbes, ou même cornues, dont certaines dépassent 0,1 mm. Ce sont de simples figures de corrosion sur les clivages; leur aspect varie, comme cela a été constaté sur d'autres minéraux, en fonction des conditions de genèse.

On distingue également des cavités primaires qui sont des lacunes de cristallisation, « cristaux négatifs » dont la dimension moyenne est de 0,1 μ.

Ces cavités primaires sont remplies d'un liquide, qui, dans les conditions normales, ne contient pas de bulle, la saumure y ayant été emprisonnée à la température ordinaire.

Si l'on clive le cristal, l'écartement des lamelles provoque l'introduction de bulles de l'air extérieur. Il peut alors se produire l'*évaporation de la saumure*. Ce fait avait déjà été observé par G. Deicha dans les cristaux de gypse du bassin de Paris ([5]).

Nous avons pu étudier ce phénomène au microscope par transparence dans les cristaux de Portel et en photographier l'évolution (*figure*).



Fig. *a*. Fig. *b*. Fig. *c*.

a. Photo prise au temps t_0;
b. Photo prise au temps $t_0 + 7$ mn;
c. Photo prise au temps $t_0 + 20$ mn.
La bulle d'air apparaît cernée de noir.

Ces photographies, réalisées grâce à l'aide de G. Deicha au Laboratoire de Géologie appliquée de Paris, ont été prises à des temps t_0, $t_0 + 7$ mn et $t_0 + 20$ mn. Elles montrent l'évaporation provoquée d'une saumure emprisonnée sans modification depuis le Stampien. Le résultat de l'évaporation de cette saumure est la cristallisation en cristaux cubiques d'un sel soluble. (Il s'agirait ici de chlorure de sodium d'après les résultats de premières analyses.) Au fur et à mesure que l'air continue à pénétrer, la bulle s'agrandit. C'est la première fois que de telles inclusions révèlent de cette façon leur richesse en substances dissoutes.

Des observations comparables avaient déjà été faites notamment par G. Deicha sur des inclusions fluides de minéraux hydrothermaux : fluorine [gisement de Hamman Sriba (Tunisie)] et galène.

L'analyse microchimique d'inclusions fait comme on le sait l'objet de recherches microscopiques qui pourront être appliquées à ce matériel.

Nous souhaitons pouvoir effectuer à l'avenir sur ces échantillons des déterminations isotopiques du type de celles de J. C. Fonte sur des cristaux semblables du bassin parisien ([6]).

Étant donné que les secteurs cristallisés du gypse de Portel dus respectivement à la croissance de faces planes et à la croissance de faces courbes sont bien développés, on aurait là un moyen de faire évoluer la question de l'étude isotopique des différents faciès d'un même minéral.

Conclusion. — Nous voyons donc dans un milieu de cristallisation des conditions de croissance fluctuante ne donnant pas des cristaux de gypse à faces uniquement planes et d'indice simple, mais des individus de faciès complexes et variables d'un moment à l'autre de leur développement. L'étude des stades de croissance d'un même individu marqués par les lignes d'accroissement nous permet de reconstituer ce que Grigoriev appelle l'Ontologie du minéral (7), en accord avec les considérations développées par Chafralovsky sur le développement de faces courbes dans les minéraux (8).

D'autre part, on peut se poser une question d'ordre paléogéographique : quelle est l'origine des sels, presque certainement du chlorure de sodium en solution, que nous avons vu être contenu dans les lacunes de cristallisation? Nous trouvons le gypse dans une série de marnes et de calcaires à faune laguno-lacustre sans qu'on puisse déceler dans cette série de faciès franchement marins.

P. Marie pense cependant, que les Milioles incluses dans les cristaux ne sont pas remaniées à partir de formations antérieures et n'ont pas non plus les particularités que présenteraient des formes vivant en milieu totalement séparé de la mer.

Ces Milioles indiqueraient que c'est dans un milieu, qui fut à un moment de son histoire en relation directe avec la mer ouverte, que se sont formés les cristaux de gypse à inclusions primaires de saumure que nous avons pu voir cristalliser lors de l'évaporation de celles-ci.

(*) Séance du 15 février 1965.

(1) C. Rosset, *Diplôme d'Études Supérieures*, polycopié, Paris, 1964, 103 pages, 21 planches, carte.

(2) Dissolution du gypse déshydraté dans de l'eau chauffée à 70° et contenant du chlorure de sodium.

(3) G. Astre, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (4), 24, 1924, p. 132-145.

(4) G. Deicha, *Bull. Soc. Fr. Minér.*, 66, 1943, p. 153-160.

(5) G. Deicha, *Contribution à l'étude de l'origine et des conditions de cristallisation du gypse, particulièrement celui des gisements parisiens* (*Thèse d'Université*, dactylographiée, 11 juin 1943; Communication orale).

(6) J.-C. Fonte, R. Confiantini et E. Tongiorgi, *C. R. Somm. Soc. Géol. Fr.*, fasc. 3, 1963, p. 92-96.

(7) D. B. Grigoriev, *Ontogenèse des minéraux*, Université de Lwow, 1961, 284 pages.

(8) I. I. Chafralovsky, *Les cristaux des minéraux. Formes à faces courbes, squelettiques et granulaires*, Gosgestechnisdat, Moscou, 1961, 332 pages.

(*Laboratoire de Géologie structurale, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

HYDROGÉOLOGIE. — *Identification de caractères propres aux écoulements en pays karstique, par corrélation des débits.* Note (*) de MM. **Maurice Dreyfuss** et **Jean-Pierre Vançon**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Une méthode d'étude par corrélation des débits a été suggérée par l'un de nous. La discussion des premiers résultats permet de mettre en évidence, en prenant comme exemples les réseaux du Doubs et du Danube, des caractères liés au régime karstique.

Si l'on effectue, à partir de valeurs mensuelles, une corrélation de débits entre diverses stations de jaugeage d'une région à climat homogène, on obtient statistiquement une courbe dont la pente est différente en basses eaux et en hautes eaux. Cela signifie que la répartition des débits entre deux stations n'est pas proportionnelle à la surface des bassins. En effet, des phénomènes agissant localement provoquent des perturbations dans l'écoulement des eaux.

Les causes auxquelles on peut attribuer ces perturbations sont les suivantes :

— augmentation des débits d'étiage et diminution des débits de crue dues à un lac naturel ou artificiel, ou encore à une nappe aquifère;

— perturbations propres aux régions karstiques : rivière subissant des pertes, réseau souterrain complexe.

La courbe obtenue est assimilable globalement à une parabole de la forme $Q_1 = aQ_2^b$, dont on peut calculer les paramètres a et b [1]. Ceux-ci peuvent être contrôlés sur des débits journaliers en se limitant à des périodes de tarissement pendant lesquelles n'intervient pas l'influence perturbatrice de pluies.

Si l'on effectue des graphiques en portant en abscisses les débits d'une station étrangère au phénomène à étudier et peu perturbée par les causes énumérées ci-dessus, et en ordonnées les débits d'une station à étudier, la concavité de la courbe est dirigée vers le haut ou vers le bas, ce qu'exprime un exposant de la parabole supérieur ou inférieur à 1.

L'exposant est supérieur à 1, c'est-à-dire que les faibles débits de la station à étudier sont inférieurs à ce que donnerait une répartition proportionnelle à la surface, dans les cas suivants : perte de rivière, source karstique alimentée par un réseau comportant des siphons susceptibles de se désamorcer, lac dont l'exutoire ne fonctionne pas en basses eaux.

L'exposant de la parabole est inférieur à 1, c'est-à-dire que les faibles débits de la station à étudier sont supérieurs à ce que donnerait une répartition proportionnelle à la surface, dans les cas suivants : nappe alluviale, lac naturel ou artificiel, source karstique dont le débit est limité par la section d'écoulement des galeries, ce qui provoque le passage d'un écoulement libre à un écoulement en conduite forcée.

Ces perturbations conduisent à examiner la signification de la surface d'un bassin. Le calcul classique de celle-ci, par des méthodes topographiques (bassin hydrologique) et géologiques (bassin hydrogéologique) ([2]) provoque, dans le cas d'intercommunications entre deux bassins, des anomalies dans la relation de Tricart et Hirsch ([3]) liant la surface au débit moyen. Ceci traduit alors, particulièrement dans les régions calcaires, ce qu'on peut appeler « surface moyenne » du bassin, correspondant au débit moyen.

Les écarts autour de cette moyenne pour des valeurs quelconques résultent dans le cas général du fait que les nappes alimentent les rivières à l'étiage, mais au contraire en reçoivent de l'eau en temps de crue ([4]). En pays karstique, il s'agit de variations *brusques* de la partie drainée du bassin hydrogéologique : diminutions de débit dues à des pertes de rivières ou à des désamorçages de siphons, ou augmentations grâce à des intercommunications ne fonctionnant qu'en certaines périodes.

L'importance du rôle des siphons et des mises en charge de galeries est souvent délicate à évaluer. Des mesures de débit faites sur une rivière immédiatement à l'aval de pertes et à la résurgence permettent de chiffrer la valeur des intercommunications. A l'étiage, la quasi-totalité de l'eau va à la résurgence (débit de la perte). En hautes eaux, le fonctionnement en charge des pertes limite leur débit, alors que celui du cours d'eau en aval des pertes peut croître librement.

Pour le réseau Doubs-Loue, la mise en charge des pertes s'effectue pour un débit de l'ordre de 4 m^3/s, l'absence de station de jaugeage immédiatement à l'aval des pertes ne permettant pas une évaluation plus précise. L'étude comparative des pertes du Danube au bénéfice de l'Aach donne un chiffre de 9 m^3/s.

En résumé, les pertes de rivière, la limitation de l'écoulement par la section maximale des galeries et les siphons provoquent des anomalies dans la « valeur apparente » de la surface du bassin versant. Toutefois seul le couple perte-résurgence affecte la valeur moyenne des surfaces. Ces phénomènes karstiques provoquent des variations brusques de débit. La présence de nappes ou de masses d'eau libre s'ajoute à ces causes pour provoquer des anomalies plus progressives.

(*) Séance du 15 février 1965.

([1]) M. DREYFUSS, *Bull. Soc. Hist. nat. du Doubs*, nº 65, fasc. 3-4, 1963, p. 53 à 56.

([2]) G. CASTANY, *Traité pratique des eaux souterraines*, 1963, p. 47.

([3]) L. B. LÉOPOLD et J. P. MILLER, *Geol. Surv. Profess.*, Paper 282-A, 1956. J. TRICART et F. HIRSCH, *Ann. Géogr.*, nº 375, 1960, p. 449 à 461.

([4]) M. J. MUNDORFF, *Geol. Surv. Water-Supply*, Paper 1600, 1964.

(Faculté des Sciences, Géologie, place Leclerc, Besançon, Doubs.)

MICROPALÉONTOLOGIE. — *Sur l'âge des « Calcaires à* Nowakia *» du synclinal de Saint-Julien-de-Vouvantes (Sud-Est du Massif Armoricain).* Note (*) de Mlle **Aliette Mauvier**, MM. **Hubert Lardeux** et **Maurice Lys**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les déterminations de Conodontes et de Tentaculitoïdes permettent d'attribuer un âge dévonien inférieur à la formation des « Calcaires à *Nowakia* » rapportée jusqu'ici au Frasnien (Dévonien supérieur).

Depuis les recherches de Ch. Barrois [1] et de J. Péneau [2] on connaît, en Anjou, une formation dont les gisements fossilifères essentiellement calcaires jalonnent approximativement l'axe du synclinal de Saint-Julien-de-Vouvantes. A cette formation, riche en petits Tentaculitoïdes, on donnait le nom de « Calcaires à *Tentaculites tenuicinctus* ». Mais une Note récente [3], où l'on citait quelques gisements fossilifères nouveaux, a montré que les formes attribuées à *Tentaculites tenuicinctus* appartenaient, en réalité, au genre *Nowakia* et qu'il en était de même pour la plupart des Tentaculitoïdes présents dans une formation pour laquelle on proposait la dénomination nouvelle de Calcaires à *Nowakia.*

Ces calcaires étaient jusqu'à présent considérés comme frasniens, et l'on invoquait en faveur de cette interprétation trois arguments d'ordre paléontologique. Le premier, constitué par la présence de *Tentaculites tenuicinctus*, ne peut être retenu pour les raisons qui viennent d'être exposées. Le second argument a été fourni par la découverte, dans un champ situé aux environs de La Meignanne et dont la localisation demeure imprécise, d'un céphalon de *Phacops* (*Phacops*) *granulatus* (Münster) sur un fragment de calcaire à grain fin [4]. Mais ce fossile ne peut provenir selon nous que d'un gisement d'âge famennien. A l'époque où il a été récolté on ignorait encore, en effet, l'existence du Famennien calcaire dans le synclinal de Saint-Julien-de-Vouvantes [3], et l'on conçoit que le spécimen en question ait été rapporté aux « Calcaires à Tentaculites », formation à grain fin, considérée alors comme d'âge dévonien supérieur. Le troisième argument a été fourni plus récemment [3] par la découverte dans les Calcaires à *Nowakia* de La Meignanne d'un spécimen isolé de *Pelekysgnathus planus* Sannemann. Mais de nouvelles récoltes dans le même gisement permettent de dire que les *Pelekysgnathus* de La Meignanne appartiennent à une espèce nouvelle, bien distincte de *Pelekysgnathus planus* du Dévonien supérieur.

L'attribution au Frasnien des Calcaires à *Nowakia* n'étant plus confirmée paléontologiquement, il reste à présenter les arguments qui nous conduisent à proposer pour cette formation un âge dévonien inférieur. Ces arguments ont été fournis par une étude systématique des Conodontes (A. M. et M. L.)

et des Tentaculitoïdes (H. L.). Les gisements ayant fourni des faunes utilisables sont énumérés ci-dessous, d'Ouest en Est :

— Saint-Julien-de-Vouvantes (La Fresnaie) : *Nowakia acuaria* (Richter), *Guerichina* aff. *strangulata* Bouček et Prantl, « *Tentaculites* » *biannulatus* Péneau.
— Saint-Julien-de-Vouvantes (La Vallée) : *Nowakia* sp. e. g. *acuaria* (Richter), *Guerichina strangulata* Bouček et Prantl, *Icriodus latericrescens bilatericrescens* Ziegler, *Spathognathodus steinhornensis* Ziegler, *Onœtodus* sp.
— Vern (La Derouère) : *Nowakia acuaria* (Richter), ? *Prioniodina prona* (Huddle), *Ozarkodina denckmanni* Ziegler, *Spathognathodus steinhornensis* Ziegler.
— Vern (500 m au Nord-Est de La Briantière) : *Nowakia acuaria* (Richter).
— La Meignanne (La Chauvelerie) : *Nowakia acuaria* (Richter), *Pelekysgnathus* n. sp., *Spathognathodus remscheidensis*? Ziegler, *Ozarkodina denckmanni* Ziegler, *Spathognathodus wurmi*? Bischoff et Sannemann, *Prioniodina bicurvata pronoïdes*? Walliser, *Ozarkodina ziegleri*? Walliser, *Icriodus lataricrescens* Branson et Mehl.
— Saint-Barthélémy-d'Anjou (Les Rangeardières) : *Nowakia* sp. e. g. *acuaria* (Richter), *Guerichina* aff. *strangulata* Bouček et Prantl, *Ozarkodina denckmanni* Ziegler, *Polygnathus linguiformis* Hinde, *Prioniodina prona* (Huddle), *Spathognathodus steinhornensis* Ziegler, *Trichodonella inconstans* Walliser.

Il se pourrait que différents gisements de Calcaires à *Nowakia* ne soient pas rigoureusement contemporains.

		Lochkovien		Praguien	
		Gedinnien	Siegenien		Emsien
St-Julien-de Vouvantes	(La Fresnaie)				
	(La Vallée)				
Vern	(La Derouère)				
La Meignanne	(La Chauvelerie)				
St Barthélémy	(Les Rangeardières)				

.... âge d'après les Conodontes ——— âge d'apres les Tentaculitoïdes

Les associations de Conodontes paraissent, en effet, indiquer un âge un peu plus récent pour les gisements de Saint-Julien-de-Vouvantes (La Vallée) et de Saint-Barthélémy-d'Anjou (Les Rangeardières) que pour ceux de La Meignanne (La Chauvelerie) où l'Emsien serait exclu.

En ce qui concerne les faunes de Tentaculitoïdes on remarquera que l'association « *Nowakia acuaria* (Richter)-*Guerichina strangulata* Bouček et Prantl » est caractéristique, en Bohême, de l'étage Praguien, considéré comme un équivalent approximatif du Siegénien supérieur et de l'Emsien inférieur.

Le tableau précédent résume, pour quelques gisements, ces données nouvelles.

(*) Séance du 15 février 1965.

(1) Ch. Barrois, *Mém. Soc. géol. Nord*, 3, 1889.

(2) J. Péneau, *Bull. Soc. Sc. nat. Ouest. Fr.*, 4e série, 8, 1928.

(3) H. Lardeux, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2613.

(4) *Soc. Ét. sc. Angers*, 61, 1931, p. 17.

(*Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise* et *Institut de Paléontologie du Muséum National d'Histoire naturelle, 8, rue de Buffon, Paris, 5e.*)

SÉISMOLOGIE. — *Sur la vitesse de propagation des ondes* P *le long de l'arc séismique des Nouvelles-Hébrides.* Note (*) de M. JACQUES DUBOIS, présentée par M. Jean Coulomb.

La vitesse de propagation des ondes P le long de l'arc séismique des Nouvelles-Hébrides pour des séismes situés entre 25 et 50 km de profondeur est anormalement faible. Un modèle comprenant une écorce terrestre d'épaisseur variable au-dessus d'un milieu homogène où la vitesse des ondes P croît de 7,4 km/s sous l'écorce à 8,1 km/s, 100 km plus bas, donne une bonne interprétation des faits.

On utilise ici les données des deux stations séismologiques de Port-Vila et Luganville du Centre O.R.S.T.O.M. de Nouméa, situées sur l'arc séismique des Nouvelles-Hébrides. Ces stations ont bien enregistré les ondes P issues de 13 séismes déterminés par l'United States Coast and Geodetic Survey et alignés avec les deux stations. Les profondeurs h des foyers sont comprises entre 28 et 60 km. Nous avons groupé les séismes, d'après leur situation géographique, en groupes A, B, C, C′ (*fig.* 1).

La différence ΔT des temps d'arrivée des ondes P aux deux stations est connue avec une précision de $\pm 0{,}2$ s qui ne dépend que de la lecture des iP sur les enregistrements. L'incertitude sur l'heure origine n'intervient pas ici.

La différence ΔD entre les deux distances épicentrales pour chacun des 13 séismes étudiés, voisine de la distance qui sépare les deux stations, peut être calculée avec précision. L'incertitude sur la position de l'épicentre n'a qu'une très faible incidence sur sa valeur : quelques mètres pour un déplacement de 1/10 de degré de l'épicentre dans le sens le plus défavorable.

On étudie la vitesse apparente $V_a = \Delta D/\Delta T$ des ondes P entre les deux stations pour chaque séisme.

Résultats. — Le tableau suivant contient pour chaque séisme : la valeur de ΔD calculée par cosinus directeurs à 0,1 km près, la valeur de ΔT, la vitesse apparente V_a, la distance D_m de l'épicentre au milieu du segment joignant les deux stations, la profondeur h du foyer.

	Séismes nos	ΔD (km).	ΔT (s).	V_a (km/s).	D_m (km).	h (km).
A	1. 15 sept. 1963	271,9	34,4	7,90	735	43
	2. 16 » »	272,8	34,5	7,91	757	33
	3. 17 » »	274,1	35,0	7,85	773	33
	4. 18 » »	274,5	36,0	7,65	713	28
	5. 25 » »	275,6	35,5	7,76	799	33
	6. 25 » »	275,2	36,0	7,65	790	33
B	7. 3 déc. 1963	273,4	37,0	7,38	542	48
	8. 3 juill. »	268,9	36,5	7,38	486	35
C	9. 15 sept. 1963	274,3	38,2	7,19	343	36
	10. 29 » »	274,3	38,0	7,22	387	53
	11. 24 déc. »	268,6	37,3	7,21	406	61
C′	12. 26 oct. 1963	272,3	35,0	7,77	470	33
	13. 30 déc. »	273,0	35,5	7,80	421	33

Interprétation. — On suppose qu'il existe une discontinuité de profondeur variable séparant l'écorce d'un milieu sous-jacent, homogène en première approximation, le long de l'arc séismique du Nord au Sud.

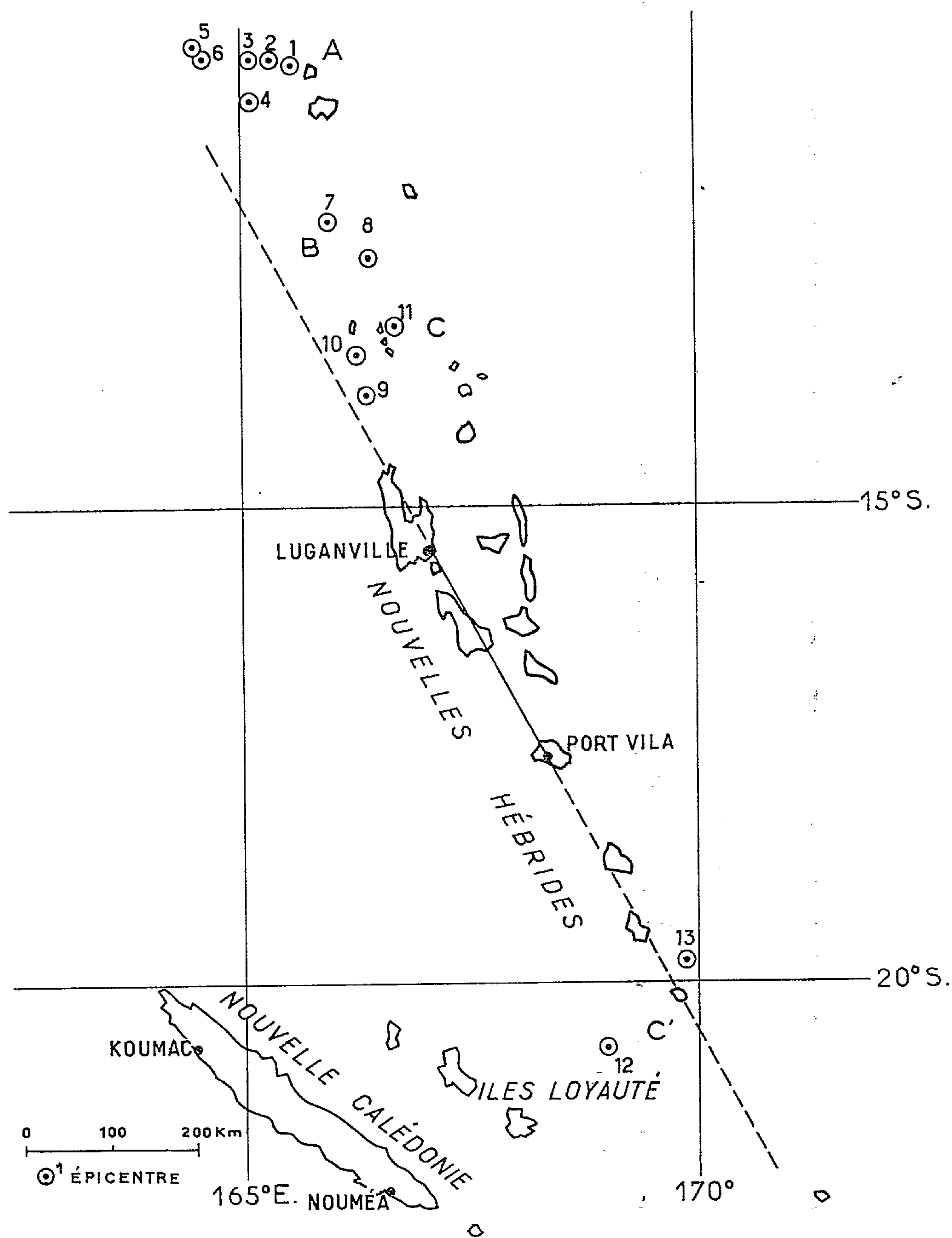


Fig. 1.

Dans le groupe A, les faibles écarts sur V_α peuvent être dus à la variation de h ainsi qu'il paraît ressortir de l'augmentation de la vitesse en fonction de la profondeur. La vitesse apparente pour le groupe A serait alors de 7,7 km/s correspondant aux séismes les moins profonds.

La différence observée dans les valeurs ΔT pour les groupes C et C′ symétriques pourrait être due à une différence d'épaisseur de l'écorce terrestre sous les deux stations, les ondes P prenant un retard de $\theta = 1,2$ s en traversant l'écorce sous Port-Vila, résultat également observé sur les temps d'arrivée des ondes P issues de séismes lointains (*fig.* 2).

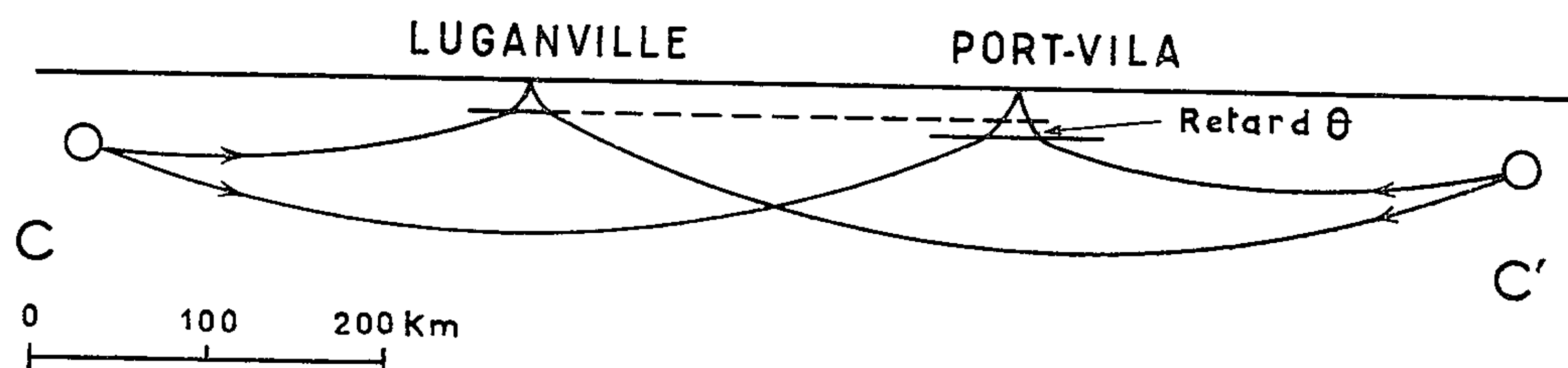


Fig. 2.

$\Delta T - \theta$ pour les groupes A, B, C est la différence théorique des temps d'arrivée pour une écorce identique sous les deux stations. La vitesse apparente dans le milieu situé sous l'écorce $\Delta D/(\Delta T - \theta)$ est, pour A : 8,0 km/s ($D_m = 750$ km); pour B : 7,6 km/s ($D_m = 500$ km); pour C et C′ : 7,4 km/s ($D_m = 350$ km). On peut expliquer ce fait par l'existence dans ce milieu d'un gradient de vitesse avec la profondeur. En exprimant la valeur de cette vitesse en fonction de la profondeur sous une forme linéaire, on trouve que la vitesse vraie est de 8,1 km/s à 100 km sous la discontinuité.

(*) Séance du 15 février 1965.

(*Centre O.R.S.T.O.M.*, B. P. n° 4,
Nouméa, Nouvelle Calédonie.)

OCÉANOGRAPHIE. — *Sur l'état de développement des Madréporaires des récifs coralliens de Nouvelle-Calédonie.* Note (*) de M. **Wladimir D. Nesteroff**, présentée par M. Roger Heim.

La plongée montre que la plupart des coraux de la ceinture récifale de la Nouvelle-Calédonie sont actuellement morts. Il semblerait que certains phénomènes auraient, à une époque récente, entraîné la destruction des Madréporaires dans le Pacifique Sud, et que depuis une timide recolonisation a pris place.

L'examen en plongée de nombreuses zones des récifs coralliens de la Nouvelle-Calédonie révèle un caractère inattendu et assez déroutant : la plupart des parois récifales examinées sont constituées de colonies mortes. Selon la disposition géographique et topographique, ce caractère est plus ou moins accentué et peut aller jusqu'à la disparition quasi totale de tout Madréporaire vivant.

En règle générale, entre la surface et — 40 m, ce sont les parois exposées au Sud-Ouest qui portent les recouvrements les plus riches. Les tombants externes du récif barrière de Nouméa ou du récif barrière Sud sont d'excellents exemples de ce type. Toutefois il s'agit toujours de Madrépores implantés sur un fond de roche morte et bien que ces colonies soient parfois assez serrées, on ne peut comparer ces tombants à ceux des récifs florissants, comme on en observe, par exemple, dans la mer Rouge ([1]).

Dans les zones moins favorisées le peuplement consiste en colonies isolées, souvent assez distantes les unes des autres, toujours implantées sur un fond de roche morte. C'est le cas des nombreuses parois regardant le large mais non exposées au Sud-Ouest. De plus ce peuplement est limité à la tranche d'eau superficielle d'une dizaine de mètres.

Enfin on rencontre des zones où la vie corallienne a complètement disparu. Des parois entières y sont constituées de colonies mortes. Les tombants Nord-Ouest d'Ouvéa (Loyautés), où la fausse passe de l'îlot Shark s'enfonce dans le récif frangeant de Bourail (Grande Terre), sont typiques de ces paysages désolés.

Pour résumer, ce n'est que dans quelques zones préférentielles : parois Sud-Ouest, certaines tranches d'eau superficielle, zones de déferlement et lagons, qu'on observe un développement sensible des colonies vivantes. En comparaison de certaines mers coralliennes du globe, les fonds néo-calédoniens se révèlent particulièrement désolés.

Cette maigre population actuelle semble absolument incapable d'avoir élaboré les importantes structures coralliennes qui entourent la Nouvelle-Calédonie. On pourrait en conclure que nous nous trouvons en présence d'édifices récifaux fossiles et que les Madréporaires vivants que nous observons actuellement ne représentent qu'un début de recolonisation.

Ces observations conduisent à penser que tous les récifs néocalédoniens auraient subi dans un passé récent une destruction complète de leur population de madrépores. L'état de conservation remarquable des colonies mortes suggérerait de rattacher cette catastrophe aux glaciations quaternaires. Le refroidissement des eaux aussi bien que le simple abaissement mécanique du niveau de la mer auraient pu provoquer cette stérilisation qui semble avoir été totale.

De nos jours, avec l'augmentation de la température des eaux superficielles et la remontée du niveau marin, les Madrépores auraient commencé une recolonisation des structures coralliennes anciennes. Mais cette reprise de possession semble hésitante et timide. De plus elle est extrêmement incomplète et n'a touché qu'une petite portion de la surface des édifices, de préférence celles orientées au Sud-Ouest. Les coraux sont extrêmement sensibles au renouvellement des eaux et, en Nouvelle-Calédonie comme dans les autres mers, on note des zones et des orientations où le développement corallien s'effectue mieux (²).

En conclusion, le caractère le plus étonnant des coraux néocalédoniens est cette difficulté de reconquérir leurs propres structures. On a l'impression que dans les conditions actuelles certains facteurs ne conviennent pas au bon développement des coraux et l'on peut se demander s'il ne s'agirait pas en premier lieu de la température.

C'est essentiellement la plongée profonde qui a permis de mettre ces caractères en évidence. Malheureusement ce genre de recherches n'a pas encore été entrepris systématiquement pour l'étude des récifs coralliens et il est possible que d'autres structures se révèlent aussi peu colonisées. Des observations personnelles m'ont montré qu'aux Hawaï, les récifs coralliens sont quasi dépeuplés et qu'aux îles de la Société la situation rappelle celle de la Nouvelle-Calédonie. Il ne semble pas qu'il s'agisse d'un exemple isolé, mais bien au contraire d'une situation généralisée dans certaines zones océaniques (³). On peut donc se demander si nous ne serions pas à une époque *non corallienne*, et si les Madréporaires actuels ne seraient pas des reliques comme l'a suggéré Crossland (⁴). Dans cette hypothèse, nombre d'importants édifices coralliens de nos océans seraient des structures fossiles.

(*) Séance du 15 février 1965.

(¹) A. Guilcher, *Ann. Inst. Océanogr.*, 30, 1955, p. 55; W. D. Nesteroff, *Ibid.*, 30, 1955, p. 8.

(²) J. Verwey, *Treubia*, 13, 1931, p. 169.

(³) H. T. Stears, *Bull. Geol. Soc, Amer.*, 56, p. 783.

(⁴) C. Crossland, *Publ. Mar. Biol. Sta. Ghardaga*, 1.

(*Laboratoire de Géologie dynamique de la Sorbonne* et *Expédition de la Fondation Singer-Polignac sur les récifs coralliens de Nouvelle-Calédonie,* 43, *avenue Georges-Mandel, Paris,* 16ᵉ.)

BOTANIQUE. — *Sur l'anatomie du mucron de la feuille de* Bauhinia aurea *Léveillé.* Note (*) de Mlle **Tran Thi Tuyet Hoa**, présentée par M. Roger Heim.

Le mucron de la feuille de *Bauhinia aurea* Léveillé n'est pas un simple prolongement de la nervure médiane de cette feuille. Il possède des nervures latérales issues de points nodaux qui lui sont propres. Son abscission est due à la formation, à sa base, d'une couche de cellules subérifiées dont la lamelle moyenne se gélifie.

Depuis A. P. de Candolle (1), la feuille du genre *Bauhinia* (*sensu lato*) a fait l'objet de nombreuses études. Citons, par exemple, les travaux de Fermond (2), de Clos (3), d'Urban (4), de Velenowski (5), de Fries (6), de Troll (7), de Bremekamp (8) et de Van der Pijl [(9), (10), (11)]. Ces auteurs, lorsqu'ils reconnaissent l'existence d'un mucron dans l'échancrure de la feuille « bilobée » de ce genre, le considèrent comme la simple terminaison de la nervure médiane de la feuille. Fries (6), cependant, indique qu'il contient également les prolongements des « nervures médianes des folioles soudées », désignant ainsi l'innervation des lobes latéraux de la feuille.

Nous désirons attirer l'attention, par cette Note, sur quelques caractéristiques du mucron de *Bauhinia aurea* Léveillé, qui ne semblent pas avoir été connues des morphologistes que nous venons de citer.

Techniques utilisées. — Nous avons employé, d'une part, la méthode d'éclaircissement au chloral-lactophénol préconisée par Amann (12) et, d'autre part, après inclusion à la paraffine et coupe au microtome (à 7 μ), la coloration safranine-vert lumière de Land (13) et, pour mettre en évidence le suber, le rouge Soudan IV et le bleu Oracet B.

Présence de nervures secondaires dans le mucron; leur origine. — La figure 1 A représente le mucron, et l'échancrure dans laquelle il est inséré, d'une feuille âgée de *Bauhinia aurea* Léveillé. On note la différence d'aspect externe entre la partie distale et la région basale de ce mucron, séparées par un bref étranglement peu prononcé. La figure 2 regroupe quelques schémas de coupes transversales dans un mucron à un stade de développement comparable. Le schéma *a* qui concerne la région la plus basale du mucron nous montre la présence, à ce niveau, de 21 convergents; les plus développés d'entre eux possèdent du métaxylème, les autres sont formés uniquement de protoxylème. A un niveau un peu supérieur, la coupe *b* ne compte plus que 15 convergents. Lorsqu'on examine la structure de sections de plus en plus proches de l'extrémité distale du mucron, on constate (schémas 2 *c*, 2 *d* et 2 *e*) une diminution progressive du nombre des convergents (respectivement 13, 5 et 1). On pourrait penser qu'il y a là une sorte d'appauvrissement d'un faisceau unique (qui serait le faisceau médian). Cependant, l'obliquité des traces des convergents les plus latéraux, à chaque niveau, montre qu'il s'agit d'autant de nervures

latérales. Cette interprétation est appuyée par la reconstitution dans l'espace du système vasculaire de ce mucron, à partir de la série complète des coupes.

La figure 1 B, représentant une portion médiane d'un mucron éclairci au chloral-lactophénol, confirme cette opinion. On remarque que les

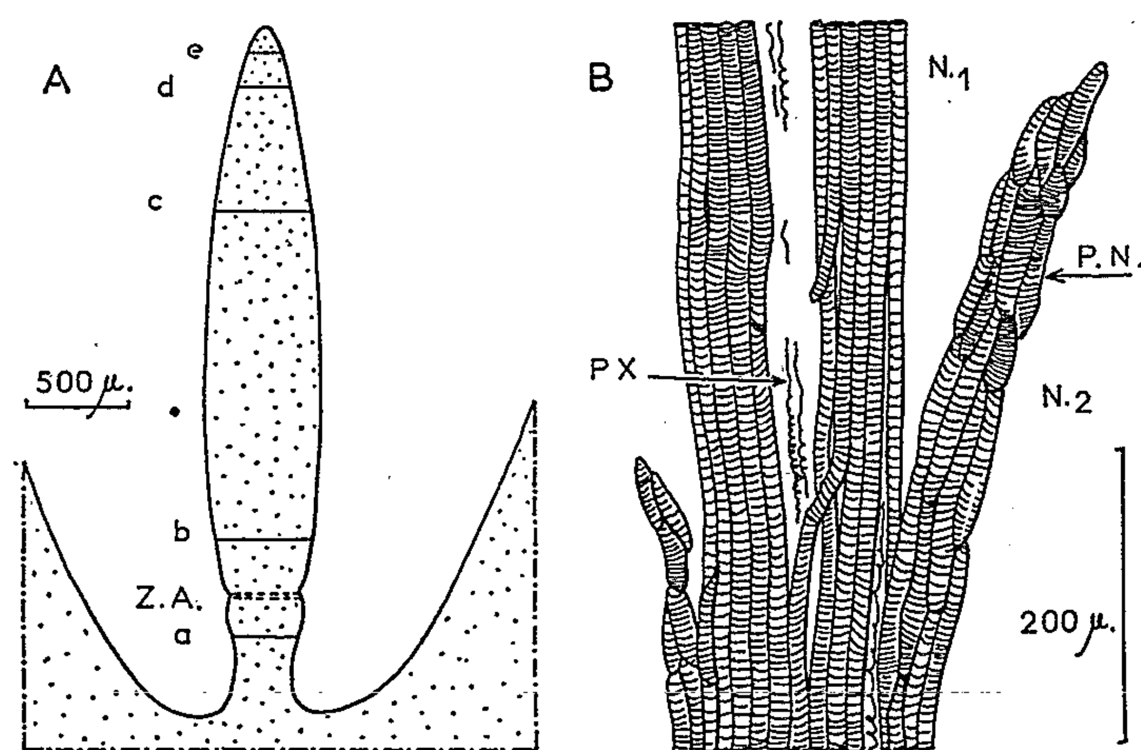


Fig. 1. — *Bauhinia aurea* Léveillé. — A, schéma du mucron (les lettres *a*, *b*, *c*, *d* et *e* indiquent les niveaux des coupes représentées sur la figure 2); B, détail de l'innervation du mucron dans sa région médiane. (Abréviations : N_1, nervure médiane du mucron; N_2, nervure latérale; PX, reste de protoxylème, Z. A., niveau de la zone d'abscission.)

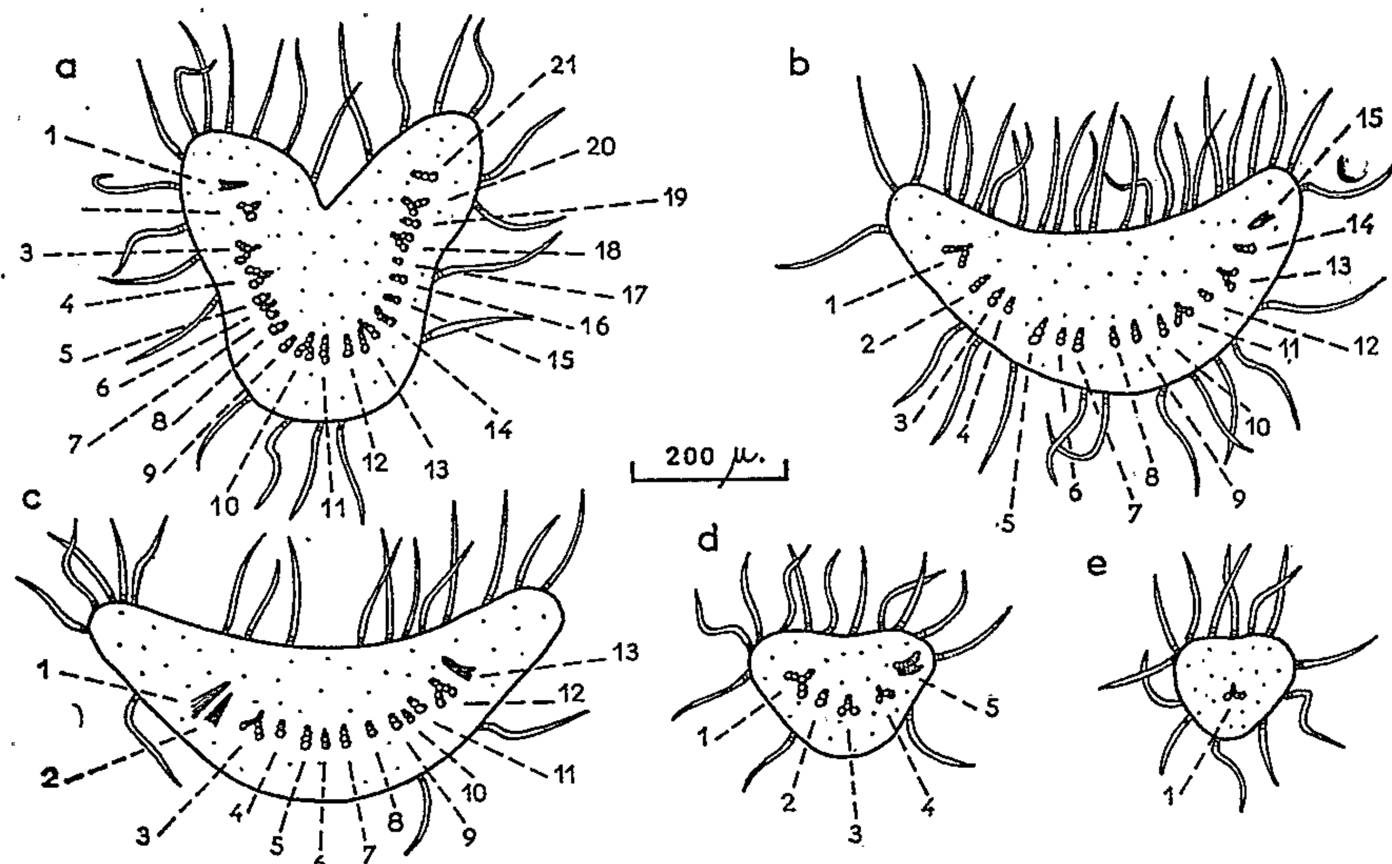


Fig. 2. — *Bauhinia aurea* Léveillé. — Schémas de coupes transversales dans un mucron. Le niveau des coupes représentées est indiqué sur la figure 1.

nervures latérales sont courtes et divergent peu de la nervure médiane. Par ailleurs, l'examen de mucrons portés par des feuilles jeunes (3 mm de longueur totale) nous a permis d'observer des points nodaux, amas isolés de trachéides courtes et ventrues. Ce sont les lieux d'origine de ces nervures latérales.

Il existe une couche d'abscission formée de cellules subérifiées. — La structure anatomique de la base du mucron de la feuille jeune ne présente aucune particularité. Mais, dès que la feuille a atteint 5 à 6 cm de long, le mucron est très caduc; son absence est quasi générale dans les exemplaires d'herbier, ce qui explique qu'il n'ait pas été vu par certains morphologistes.

Une coupe longitudinale de la base du mucron d'une feuille assez âgée, et récoltée sur un spécimen de serre, est représentée par la figure 3 A. On note, au niveau où se serait produite l'abscission, la présence d'une couche de quatre à six assises de cellules allongées perpendiculairement à l'axe du mucron. Les colorations par le rouge Soudan IV et le bleu Oracet B nous ont montré que les membranes de ces cellules sont subérifiées.

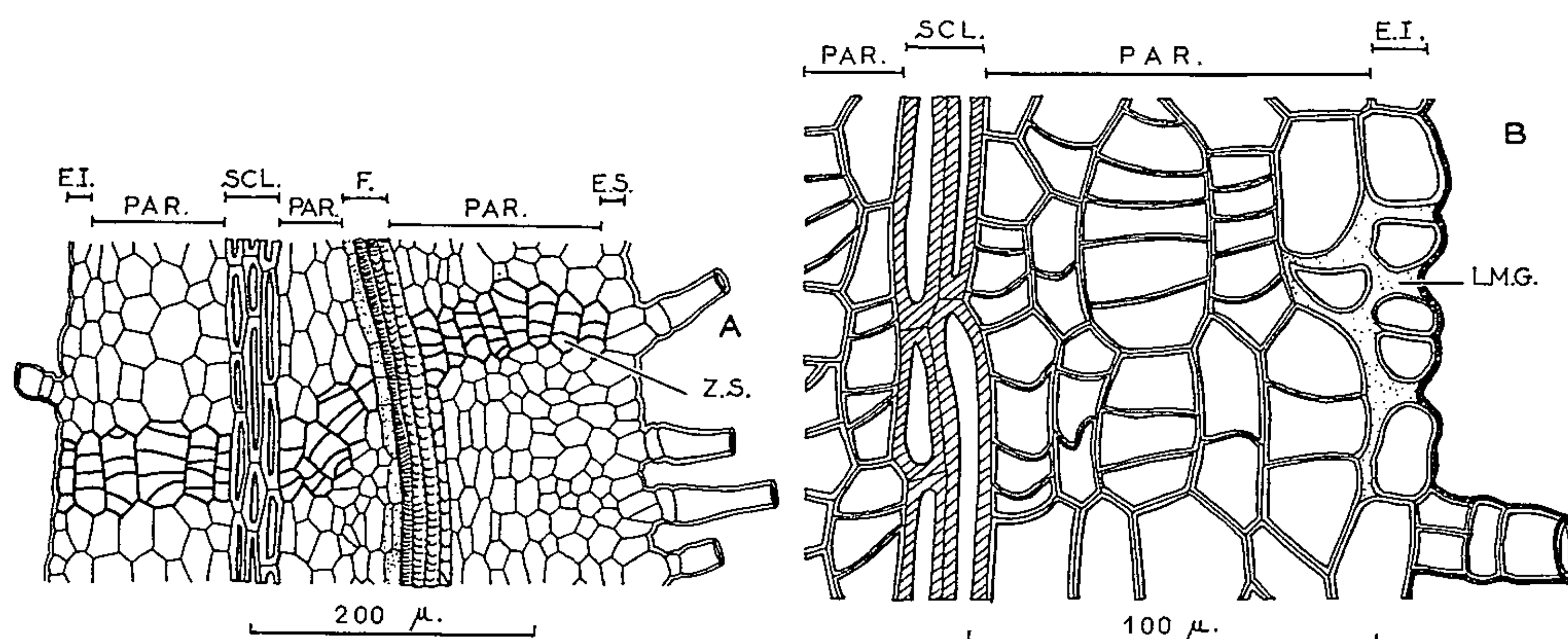


Fig. 3. — *Bauhinia aurea* Léveillé. — A, coupe longitudinale de la base d'un mucron âgé; B, détail de la coupe longitudinale d'un mucron âgé, près de son épiderme inférieur (dorsal). (Abréviations : E. I., épiderme inférieur; E. F., épiderme supérieur; F., faisceau libéro-ligneux; L. M. G., lamelle moyenne gélifiée; PAR., parenchyme; Z. S., zone de cellules subérifiées.)

Lorsque le mucron est porté par une feuille âgée, et juste avant sa séparation, on peut observer un gonflement très net des lamelles moyennes des cellules dont nous venons de parler. Cette gélification se manifeste en premier lieu au pourtour de la zone d'abscission; ce stade est représenté sur la figure 3 B. Ce dessin permet également de constater que les parois anticlinales récemment apparues ont une épaisseur moindre que celle des cellules plus anciennes.

Interprétation. — Les faits que nous venons d'observer ne nous permettent pas de retenir l'interprétation habituelle qui voit dans le mucron un simple prolongement de la nervure médiane de la feuille. La présence de nervures latérales issues de points nodaux propres au mucron s'y oppose. De même, nous ne pouvons conserver l'opinion de Fries ([6]) qui pensait que le mucron renferme l'extrémité des nervures principales des lobes latéraux de la feuille.

Par contre, il nous faut reconnaître que le mucron manifeste, en ce qui concerne sa forme externe comme en sa vascularisation, une nette symétrie bilatérale. D'autre part, la zone d'abscission qui apparaît à sa base est identique en tous points à celles décrites à propos de la séparation des feuilles ou des folioles, dans les travaux de von Mohl [14], de Van Tieghem et Guignard [15], de Tison [16], de Lee [17], de Pfeiffer [18], d'Hoshaw et Guard [19] et de Gawadi et Avery [20] notamment.

Nous sommes donc amenée à nous demander si l'on ne pourrait pas considérer le mucron terminal de la feuille de *Bauhinia aurea* Léveillé comme identique à une foliole impaire terminale. On sait que les feuilles de nombreuses *Cæsalpinioideæ* sont, en effet, imparipennées.

(*) Séance du 15 février 1965.

(1) A. P. DE CANDOLLE, *Organographie végétale*, Paris, II, 1827, p. 279.
(2) C. FERMOND, *Essai de Phytomorphie*, Paris, II, 1868, p. 281.
(3) D. CLOS, *Mém. Acad. Sc. Toulouse*, 7e série, 8, 1876, p. 121.
(4) URBAN, *Ber. Deutsch. bot. Gesellsch.*, 3, 1885, p. 81.
(5) J. VELENOWSKI, *Vergleichende Morphologie der Pflanzen*, Praha, II, 1907, p. 497.
(6) R. E. FRIES, *Kon. Svenska Vetensk.-Akad. Stockholm Afhandl., Ark. Bot.*, 8, no 10, 1909, p. 1.
(7) W. TROLL, *Vergleichende Morphologie der höheren Pflanzen*, Berlin, 1937, p. 1025 et 1591.
(8) C. E. B. BREMEKAMP, *De trop. Natuur*, 29, 1940, p. 71.
(9) L. VAN DER PIJL, *De trop. Natuur*, 28, 1939, p. 123.
(10) L. VAN DER PIJL, *De trop. Natuur*, 29, 1940, p. 72.
(11) L. VAN DER PIJL, *Acta botanica Neerlandica*, 1, 1952, p. 287.
(12) J. AMANN, *Ztschr. wiss. Mikr.*, 16, 1899, p. 38.
(13) LAND, *Bot. Gaz.*, 59, 1915, p. 397.
(14) H. VON MOHL, *Bot. Z.*, 18, 1860, p. 1 et 9.
(15) VAN TIEGHEM et GUIGNARD, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 29, 1882, p. 312.
(16) A. TISON, *Mém. Soc. Linn. Normandie*, 20, 1900, p. 121.
(17) E. LEE, *Ann. Bot.* (London), 25, 1911, p. 51.
(18) H. PFEIFFER, *in* LINSBAUER, *Handbuch der Pflanzenanatomie*, 5, no 22, 1928, p. 1.
(19) HOSHAW et GUARD, *Bot. Gaz.*, 110, 1949, p. 587.
(20) GAWADI et AVERY, *Amer. J. Bot.*, 37, 1950, p. 172.

(Laboratoire de Botanique tropicale, Faculté des Sciences de Paris, 4, cité du Cardinal-Lemoine, Paris, 5e.)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *La dormance chez les* Drosera. *Variations de la richesse des cellules en* RNA *et activité mitotique.* Note (*) de Mme **Anna Favard**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Chez les *Drosera*, au stade d'avant-repos ([1]), comme en période végétative normale, les méristèmes les plus riches en RNA (anneau initial, procambium et méristèmes foliaires) sont caractérisés par une activité mitotique plus grande. La cessation des mitoses au stade de repos vrai s'accompagne d'une forte diminution de la teneur des cellules en RNA, mais ces méristèmes, où ont lieu les dernières mitoses, restent légèrement plus riches en RNA que les cellules environnantes : l'anneau initial est donc conservé. A la levée de dormance, avant le réveil mitotique, ces méristèmes s'enrichissent particulièrement en RNA : ils seront les plus actifs au réveil. Le volume nucléolaire se maintient pendant la dormance, au contraire de ce qui se produit dans les inhibitions corrélatives.

Cette étude concerne les bourgeons d'hiver de quatre espèces de *Drosera* : *D. longifolia*, *D. intermedia*, *D. rotundifolia* et *D. obovata*. La teneur relative des cellules en RNA (acides ribonucléiques) a été étudiée sur des fixations selon la technique de Brachet. Le contrôle sur des coupes témoins, après digestion par la ribonucléase, montre que les RNA ne sont plus colorés par la pyronine, mais que seuls les tannins apparaissent colorés en rouge violacé. Cette réaction permet donc de localiser les RNA et de les distinguer des *tannins*. Elle permet aussi de mettre en évidence des *substances brunes, non tannifères, et ne fixant pas la pyronine*, particulièrement abondantes dans les bourgeons d'hiver dont elles assombrissent les préparations. Ces substances, diffusibles dans les solutions alcooliques, ont pu être le plus souvent éliminées chez le *D. longifolia* et parfois chez le *D. intermedia*, en même temps que les tannins des cellules méristématiques. Pour le *D. rotundifolia* et le *D. obovata*, la coloration des RNA a été appréciée par différence avec les préparations témoins, où les RNA ont été digérés.

Les variations de la teneur des cellules en RNA ont été étudiées au cours des différents stades de la dormance, déjà définis précédemment pour les *Drosera* ([1]). Ces variations ont été comparées à celles de l'activité mitotique des cellules. Les résultats sont les mêmes pour les quatre espèces; ils sont plus démonstratifs pour le *D. longifolia*.

1. *Stade d'« avant-repos »*. — Tout au long de ce stade, le point végétatif du bourgeon poursuit son activité d'initiation et de régénération : un grand nombre d'ébauches foliaires sont édifiées chez le *D. intermedia* (plus d'une dizaine), souvent aux dépens du point végétatif qui devient très étroit si les conditions du milieu sont défavorables. Ce nombre est réduit (moins de six) chez les autres espèces. L'apex conserve la zonation caractéristique du stade actif précédent. L'anneau initial latéral, *ai*, est plus riche en RNA que la zone apicale axiale *zaa* (*fig.* 1). Les mitoses y sont plus fréquentes. Elles sont moins nombreuses qu'en période végétative normale, quand les conditions du milieu sont peu favorables. La coloration de l'apex

apparaît alors moins intense. Les nucléoles sont, dans ce cas, de taille légèrement réduite (diamètre nucléolaire maximal : 2 à 2,2 au lieu de 2,5 μ). Ces nucléoles, qui sont souvent plusieurs dans un même noyau chez le *D. longifolia*, un seul chez le *D. intermedia*, restent fortement colorés. Ils sont en général plus gros dans l'anneau initial (diamètres de 2,5 μ au lieu de 2), quelques gros nucléoles pouvant aussi exister dans la zone apicale axiale, assez réduite chez les *Drosera*. Les méristèmes foliaires terminaux ou tentaculaires et le procambium des traces foliaires, dont les mitoses continuent, sont aussi très riches en RNA. Mais l'activité mitotique des autres méristèmes où se produit un début de différenciation, se ralentit.

2. *Stade de « repos vrai »*. — A la fanaison des feuilles, la fin de la période précédente est marquée par un fort ralentissement de la fréquence des mitoses. Ces mitoses très rares n'ont alors lieu que dans les régions les plus méristématiques : initiums foliaires de l'anneau initial et leur procambium, base du corpus où prend naissance le méristème médullaire, primordiums ou pointes d'ébauches foliaires. Puis les divisions cellulaires cessent complètement, de jour comme de nuit. Si l'on compare ce stade au précédent, en traitant sur une même lame les coupes d'apex correspondants, l'apex au repos se révèle considérablement appauvri en RNA dans son ensemble (*fig.* 2). Cependant, les régions où ont eu lieu les dernières mitoses se sont appauvries un peu moins, et l'anneau initial, bien qu'estompé,

EXPLICATION DE LA PLANCHE.

Microphotographies d'apex de bourgeons d'hiver du *D. longifolia* L.
Coupes longitudinales axiales. Technique de Brachet.

Fig. 1. — Stade d' « avant-repos » (1er octobre 1963). Même aspect que celui de la période végétative normale. Anneau initial *ai* et base de corpus *cb* (à l'origine du méristème médullaire *mm*), plus colorés, donc plus riches en RNA que la zone apicale axiale *zaa*. Mitoses *m* dans *ai*, plus fréquentes que dans *zaa*, toutefois moins nombreuses qu'en période normale. Méristèmes terminaux des ébauches très riches en RNA.

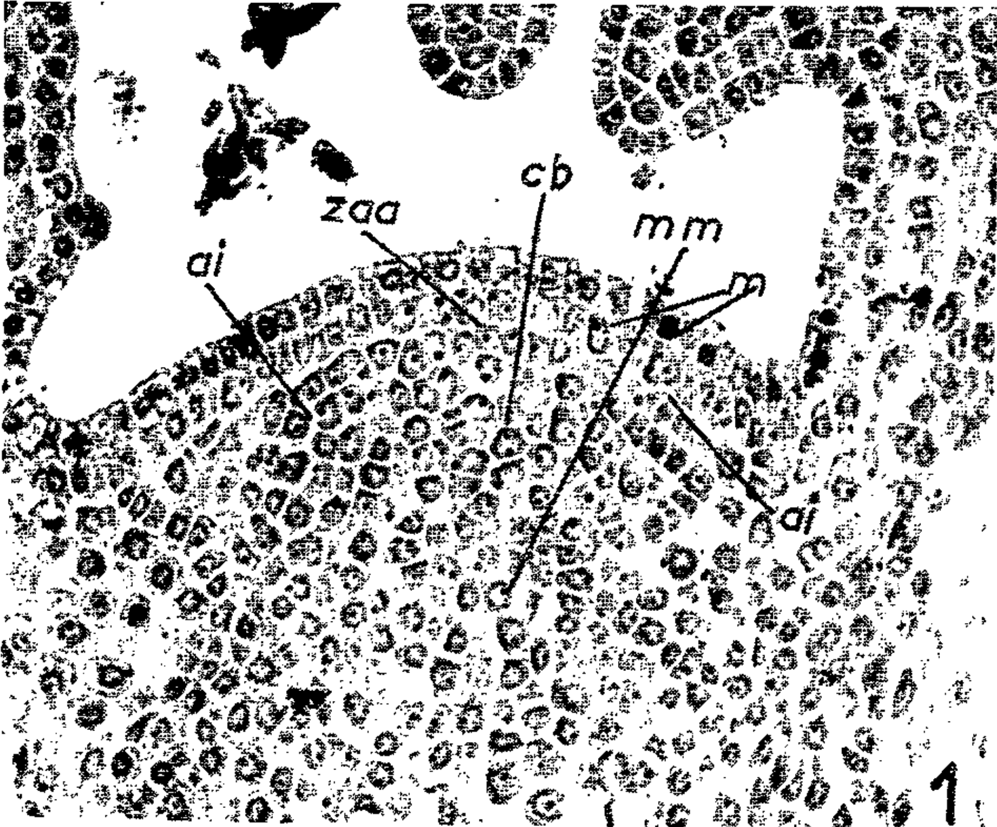
Fig. 2. — Stade de « repos vrai » (11 décembre 1963), par température assez douce. Même aspect, beaucoup moins accentué avec appauvrissement de l'apex en RNA dans son ensemble. Pas de mitoses. Nucléoles fortement colorés, de même taille qu'auparavant. *rt*, régions tannifères dont il ne faut pas tenir compte.

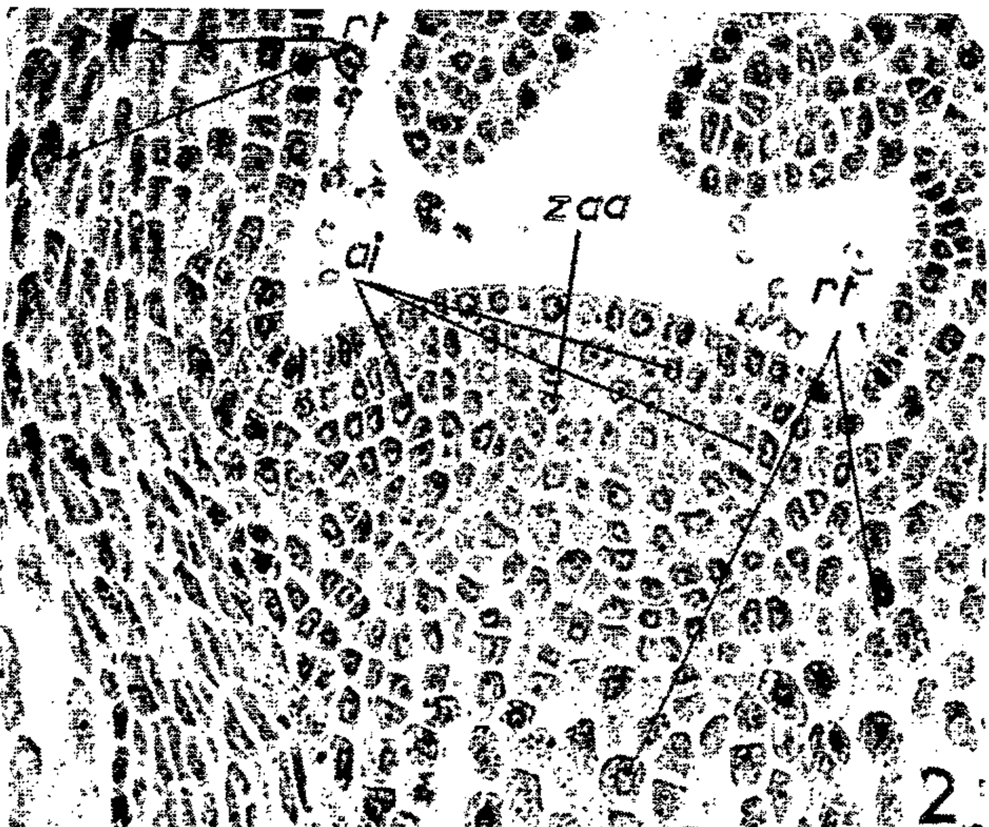
Fig. 3. — Fin du stade d' « après-repos » (2 février 1964), avec passage au stade d' « inactivité forcée ». Température encore peu élevée (5 à 10°). Enrichissement général en RNA sans augmentation de contraste de l'*ai*.

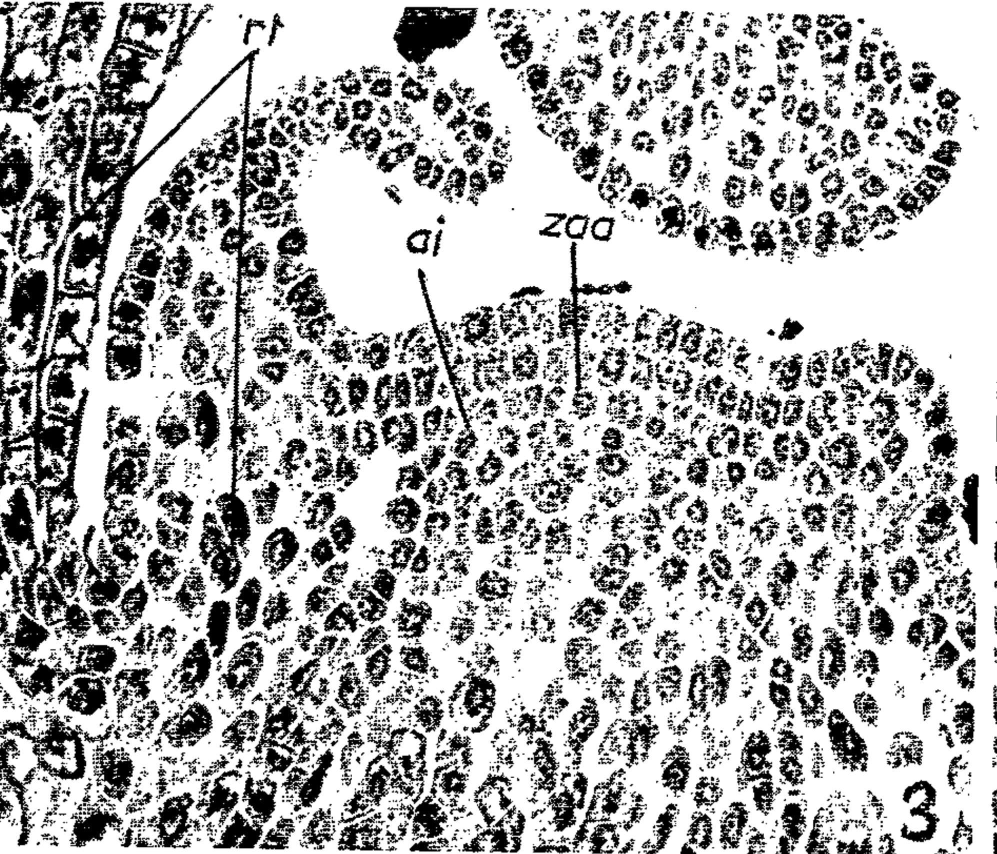
Fig. 4. — Stade d' « inactivité forcée » (27 février 1964) d'une plante restée au froid (1 à 8°). Présence d'une zonation plus nette, mais pas encore de mitoses.

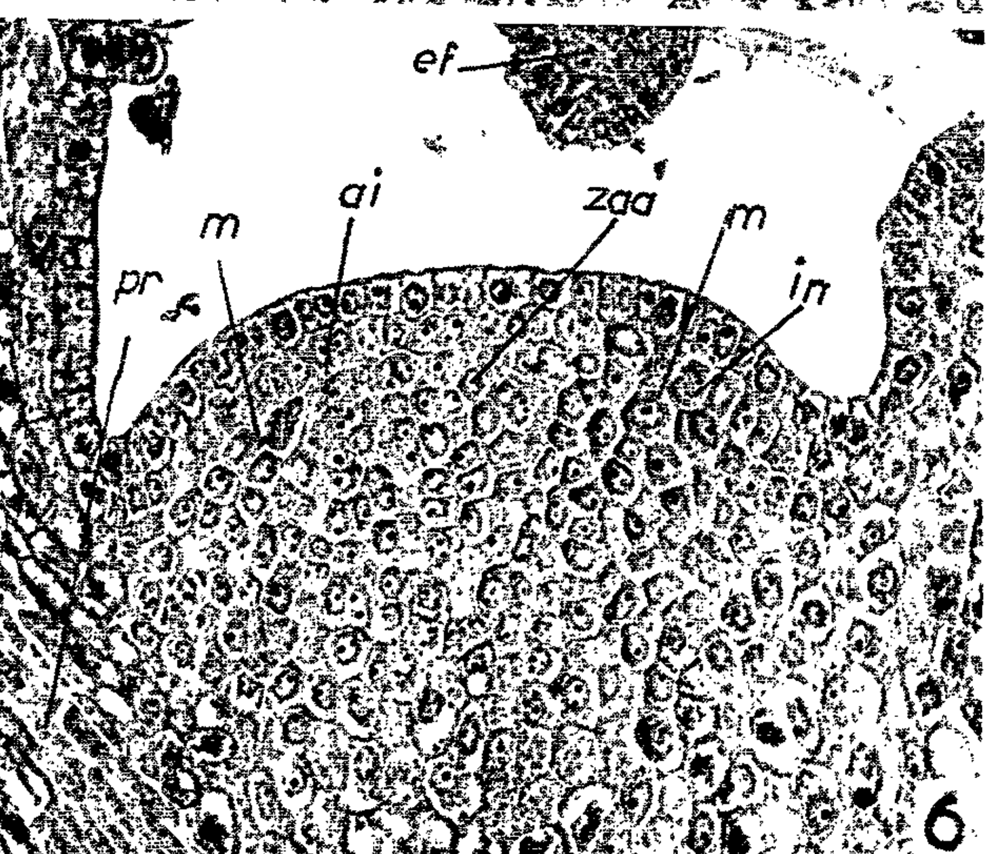
Fig. 5. — Action du froid (1 à 8°), sur une plante déjà réveillée en serre (27 février 1964). Cette fois présence de mitoses, mais seulement dans les méristèmes organogènes des ébauches foliaires, en *m*, comme au début du réveil. Apex de même aspect que précédemment.

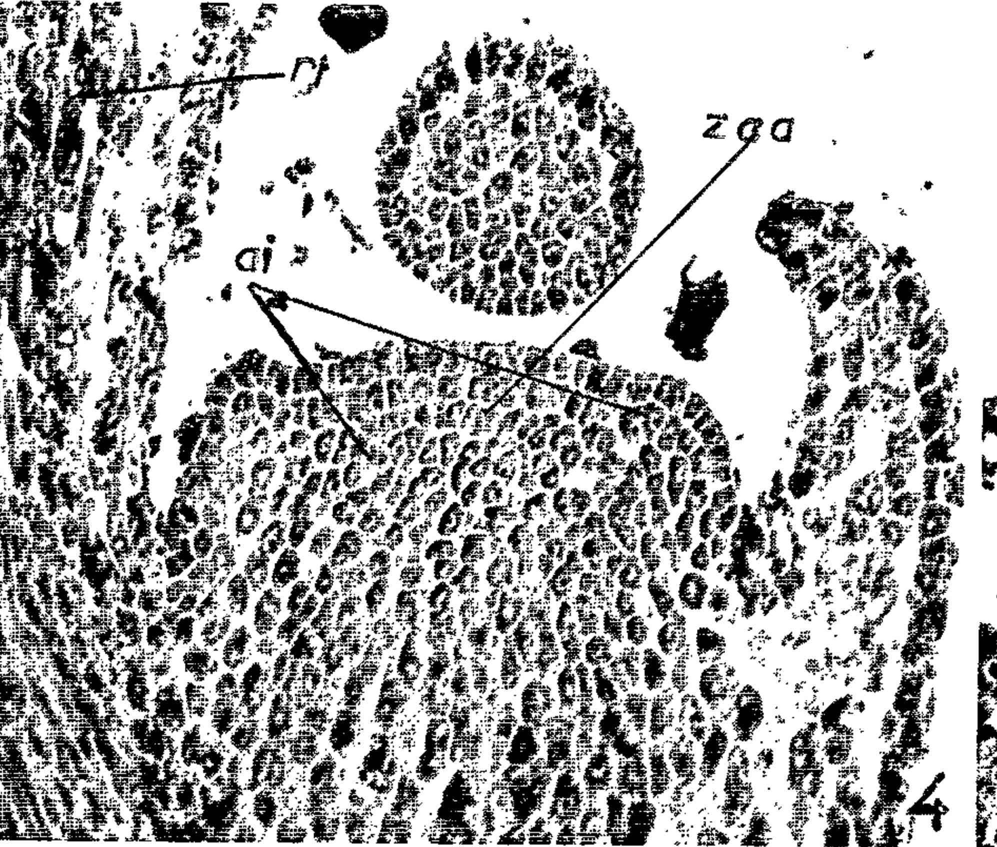
Fig. 6. — Réveil du bourgeon d'hiver en serre (14 février 1964). Nombreuses mitoses *m* dans tous les méristèmes. Activité cellulaire particulièrement intense dans l'*ai* très coloré, donc très riche en RNA. Nucléoles très gros dans les régions organogènes (initium foliaire *in*, procambium *pr*, ébauche *ef*). *zaa*, moins riche en RNA que *ai*.

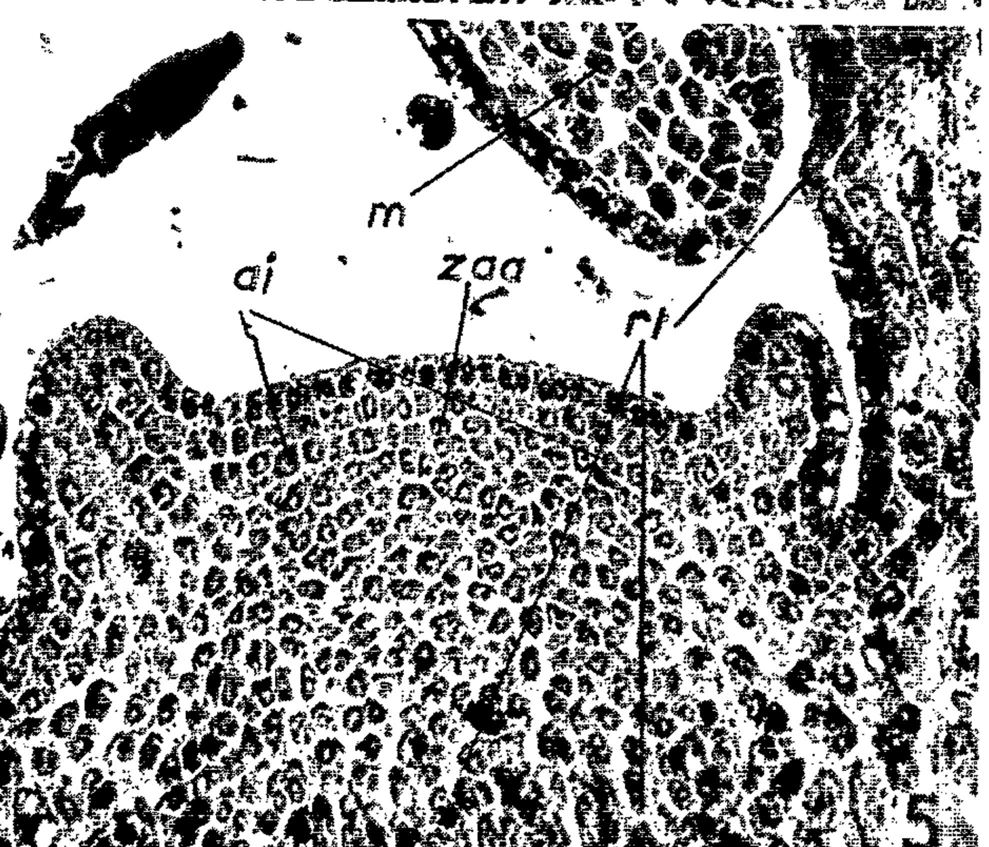

zaa
ai
cb
mm
m
ai
1


rt
zaa
ai
rt
2


rt
ai
zaa
3


ef
m
ai
zaa
m
in
pr
6


rt
zaa
ai
4


m
ai
zaa
rt
5

reste encore apparent. Malgré l'inhibition de la prolifération, la forme et la grosseur des noyaux, ainsi que la taille des nucléoles (diamètres maximaux : 2 à 2,5 μ), sont conservés.

3. *Stade d'« après-repos ».* — Rien ne paraît changer tant que la levée de dormance n'est pas effective.

4. *Stade d'« inactivité forcée ». Phénomènes du réveil.* — Lors du passage à ce stade, un enrichissement des cellules méristématiques en RNA devient sensible, annonçant la levée de l'inhibition (*fig.* 3). Cet enrichissement n'est pas, au début, prépondérant dans l'anneau initial, la zonation restant

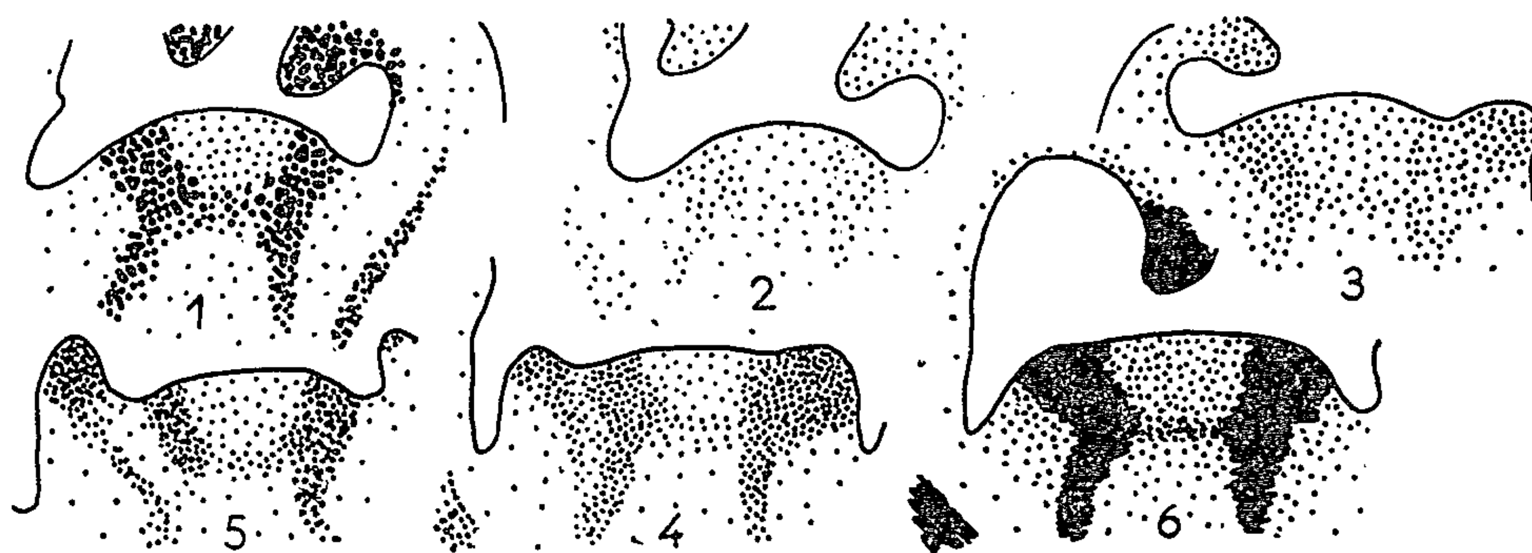


Fig. 1 à 6.

Schémas relatifs aux variations de la teneur des apex en RNA, correspondant aux figures de la planche hors texte.

encore estompée. Puis, l'enrichissement se poursuivant, l'anneau initial devient plus apparent, et les ébauches plus colorables (*fig.* 4). Cette période précède l'apparition des mitoses. Elle a lieu aussi bien par température favorable (11 à 23°), où elle dure 6 à 10 jours, que par temps froid (1 à 8°), où elle est très longue. Le froid ralentirait l'enrichissement préalable des cellules en RNA, d'où l'absence de mitoses, car le froid ne les supprime pas dans les plantes réveillées (*fig.* 5). Quelles que soient les conditions, les *Drosera* passent donc une *période préparatoire à la division des cellules*, avec un enrichissement en RNA, comme lors de la germination de la graine ([2]).

Les premières divisions ont lieu dans les méristèmes de petites ébauches foliaires. Elles gagnent les ébauches et les primordiums plus jeunes, et atteignent le point végétatif, en commençant par l'anneau initial, au sein de l'initium foliaire et de son procambium, régions les plus riches en RNA, et les plus actives, rappelant ce qui se passe lors de la germination de la graine. La cessation des mitoses semble suivre le même chemin, se propageant des ébauches vers l'apex, dont l'activité est alors prépondérante.

Avec le retour des mitoses, l'enrichissement des cellules en RNA au sein de l'anneau initial, du procambium et des méristèmes foliaires, devient

maximal, tant dans le cytoplasme que dans les nucléoles devenus plus gros (diamètre nucléolaire maximal : 3 μ, *fig.* 6). Comme lors de la germination, cette activité supérieure des cellules serait due à l'emploi de matières de réserve.

En conclusion, chez les *Drosera*, l'inhibition due à la *dormance vraie* est caractérisée par une diminution de la teneur des cellules en *RNA cytoplasmique*, correspondant à un ralentissement ou même à la cessation de la prolifération. Cependant, le *RNA nucléolaire*, estimé par les dimensions nucléolaires, ne semble pas se modifier sensiblement, les nucléoles restant volumineux. Dans le cas des *inhibitions corrélatives* (bourgeons axillaires, par exemple), on observe au contraire une diminution notable de la taille des nucléoles, en corrélation avec la baisse des RNA cytoplasmiques. Ces phénomènes de la dormance sont semblables à ceux observés dans l'*embryon de la graine :* même diminution de la teneur des cellules en RNA cytoplasmique, la distinction des régions les plus méristématiques persistant ([2]). Mais si la taille des nucléoles se maintient au cours de la dormance vraie, comme pour les bourgeons d'hiver, certains phénomènes de différenciation qui la précèdent, peuvent réduire préalablement les dimensions nucléolaires.

La dormance vraie serait ainsi un des rares cas où le parallélisme entre la présence d'un gros nucléole et la grande richesse du cytoplasme en RNA, ne serait pas respecté. Camefort ([3]) a décrit des résultats semblables pour les bourgeons d'hiver de Gymnospermes, mais il n'a pas précisé leur stade de dormance, non plus que Mme Lance ([4]) ou Mlle Catesson ([5]), pour des Angiospermes, bien que ce dernier auteur ait étudié la formation et le réveil des bourgeons. Ces auteurs ont aussi noté l'appauvrissement des apex en RNA. Mais les stades de la dormance — ceux d'avant-repos et d'inactivité forcée, différant des deux autres — sont importants à connaître pour l'appréciation des résultats, comme il est important de distinguer l'effet dû à la dormance de celui dû au froid ou à d'autres conditions défavorables du milieu.

(*) Séance du 15 février 1965.

(1) A. Favard, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2125.
(2) A. Favard, *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 12e série, 4, 1963, p. 265-501.
(3) *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 11e série, 17, 1956, p. 1-185.
(4) *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 11e série, 18, 1957, p. 91-421.
(5) *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 12e série, 5, 1964, p. 229-456.

(Laboratoire de Botanique de l'Ecole Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE EXPÉRIMENTALE. — *Action du triparanol sur le rythme des mitoses dans les méristèmes radiculaires d'*Allium sativum *L.* Note (*) de M. **Guy Deysson** et Mme **Marie-Claude Benbadis**, présentée par M. René Souèges.

Le triparanol provoque, après un certain temps d'action, l'accumulation par places d'images mitotiques au même stade. L'étude des modalités de cette accumulation paraît vérifier l'hypothèse d'une synchronisation des cycles mitotiques dans la descendance des cellules qui se sont divisées au cours du traitement.

L'étude de l'action d'inhibiteurs métaboliques sur le déroulement de la mitose est susceptible de révéler le rôle joué éventuellement par des lipides dans le processus de division cellulaire. C'est pourquoi, après avoir étudié l'action de deux antagonistes du méso-inositol [1], nous avons abordé celle d'antagonistes du cholestérol.

Le triparanol ou 1-[4-(diéthylaminoéthoxy) phényl] 1-(*p*.-tolyl) 2-(*p*-chlorophényl) éthanol [2] est un antagoniste de la biosynthèse du cholestérol chez les Mammifères [3], les Oiseaux [4], les Protozoaires [5], etc. Il empêche surtout la transformation du desmostérol [6] en cholestérol mais peut aussi intervenir plus tôt, avant la cyclisation du squalène [7]. Bien qu'il soit très peu soluble, sa solution saturée dans le liquide de Knop dilué au demi (concentration inférieure à 0,001 %) est fortement toxique et provoque la mort des cellules entre le 2e et le 3e jour, après disparition des mitoses. La solution saturée diluée au demi est mortelle en 5 jours et les concentrations comprises entre 1/3 et 1/15 de saturation sont mortelles en 5 à 7 jours. Au cours de toutes ces expériences, il se produit à certains moments une accumulation d'images mitotiques dont l'étude fait l'objet de la présente Note. Il apparaît également, de plus en plus fréquemment à mesure que l'expérience se poursuit, des diapédèses nucléaires et des cas de dégénérescence mitotique par agglutination de la chromatine dont les modalités seront décrites ultérieurement. Ces différents troubles se rencontrent encore, à partir du 6e jour, lorsque la solution saturée de triparanol est diluée au 1/25 ou au 1/50 ou lorsque, après avoir provoqué la disparition des mitoses à l'aide d'une solution saturée ou à demi-saturation, on interrompt le traitement et reporte les racines dans du liquide de Knop dilué au demi.

Dans tous les cas, cette accumulation d'images mitotiques n'apparaît qu'après un certain temps et ne se manifeste jamais simultanément dans l'ensemble du méristème. Cette irrégularité dans la répartition des cellules en mitose rend illusoire la détermination d'un index mitotique, certains champs ne comprenant que des cellules en mitose tandis que d'autres en sont entièrement dépourvus. Les figures 1 et 2 montrent l'aspect de ces

méristèmes après coloration par l'orcéine acétique; les cellules sont plus fragiles que normalement et se trouvent souvent lésées au cours de la dissociation comme le montre la figure 2.

Pour expliquer l'accumulation des mitoses, trois hypothèses sont possibles : ou bien, le triparanol stimule l'activité mitotique en raccourcissant la durée de l'intercinèse, ou bien il ralentit le déroulement de la mitose et bloque celle-ci à un stade déterminé, ou enfin il régularise les cycles mitotiques successifs, ce qui produit une synchronisation des divisions dans la descendance de chaque mitose initiale. La première hypothèse peut être immédiatement écartée car, au cours de nos expériences (qui sont toujours prolongées pendant 7 jours), nous n'avons jamais observé de stimulation de croissance, quelle que soit la concentration utilisée. La seconde hypothèse est également inexacte; en effet, la mitose n'est pas bloquée à un stade particulier car l'accumulation observée peut correspondre à des prophases (*fig.* 4), des méta-anaphases (*fig.* 5) ou des télophases (*fig.* 7) et elle n'est pas non plus ralentie d'une manière régulière car l'accumulation se produirait alors sans modification du pourcentage des différents stades mitotiques.

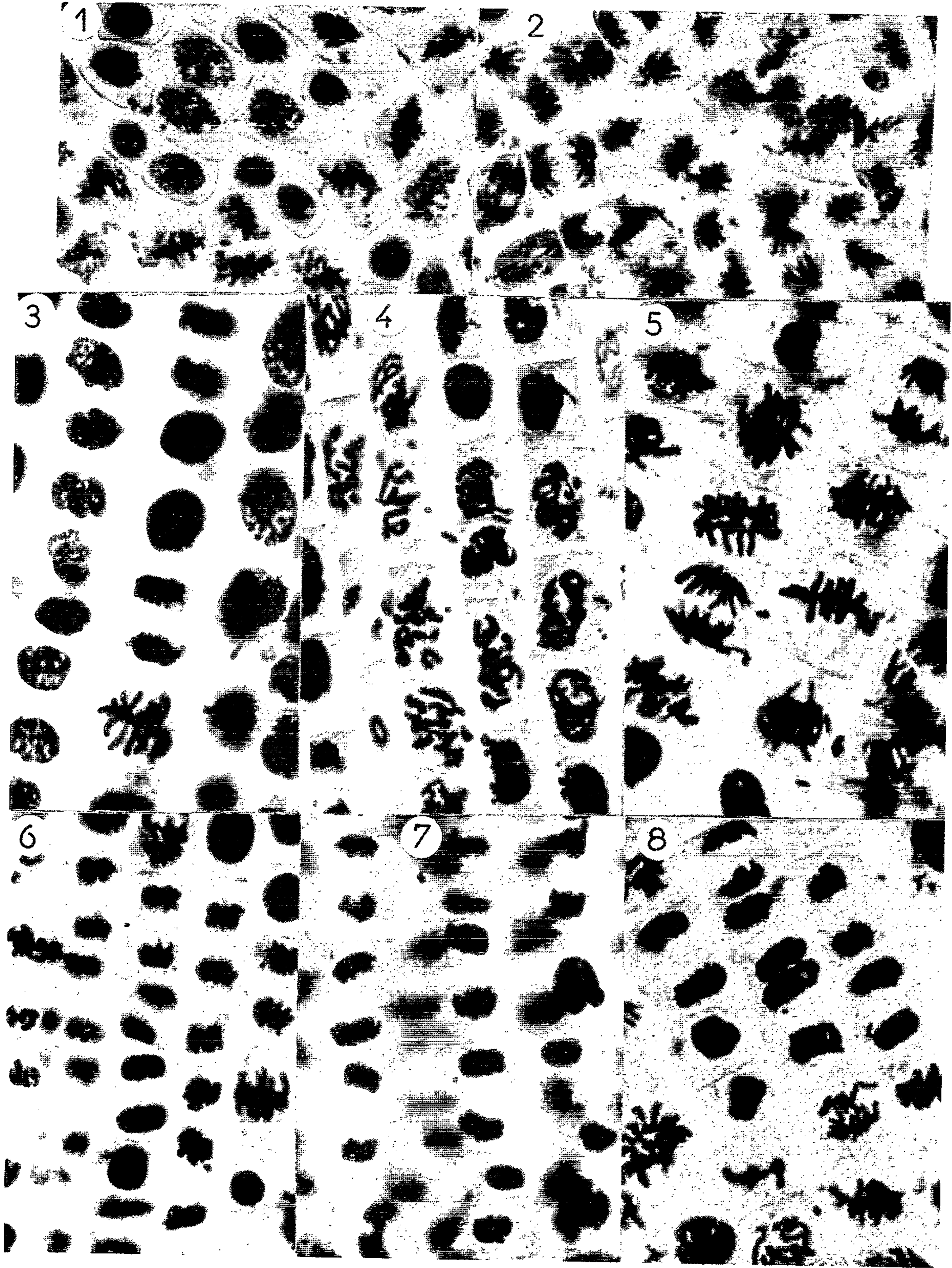
C'est donc l'hypothèse d'une synchronisation des cycles mitotiques se produisant pendant l'expérience, à partir de chaque mitose initiale, qui paraît la plus vraisemblable car elle s'accorde avec les faits d'observation suivants : les mitoses accumulées dans une même région du méristème sont généralement au même stade; ce stade diffère selon les préparations et les régions; cette accumulation ne se présente pas avec la même fréquence dans tous les prélèvements.

Pour mieux analyser ce phénomène, nous avons complété nos observations après coloration par l'orcéine acétique et dissociation en pratiquant, après inclusion, des coupes longitudinales suffisamment épaisses (30 μ) pour que le noyau soit visible dans toutes les cellules et en les colorant par la méthode de Feulgen. Sur ces préparations, nous avons pu constater que les mitoses sont localisées sans accumulation préférentielle dans une région particulière du méristème (*fig.* 9, A) mais groupées en petits amas au lieu d'être réparties au hasard comme elles le sont habituellement (*fig.* 9, B). En particulier, plusieurs cellules contiguës d'une

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1 et 2. — Méristèmes radiculaires d'*Allium sativum* L. traités par le triparanol et dissociés après coloration par l'orcéine acétique. Remarquer l'accumulation des métaphases en 1 et des anaphases en 2.

Fig. 3 à 8. — Coupes longitudinales faites dans des méristèmes radiculaires d'*Allium sativum* L. En 3, méristème témoin (remarquer la répartition irrégulière des mitoses); En 4, 5, 6, 7 et 8, méristèmes traités par le triparanol (plusieurs cellules contiguës sont en mitose et au même stade).


1
2
3
4
5
6
7
8

même rangée verticale (qui proviennent donc d'une même cellule mère) se trouvent fréquemment au même stade mitotique; on constate d'ailleurs également que le synchronisme s'étend souvent aux cellules de plusieurs

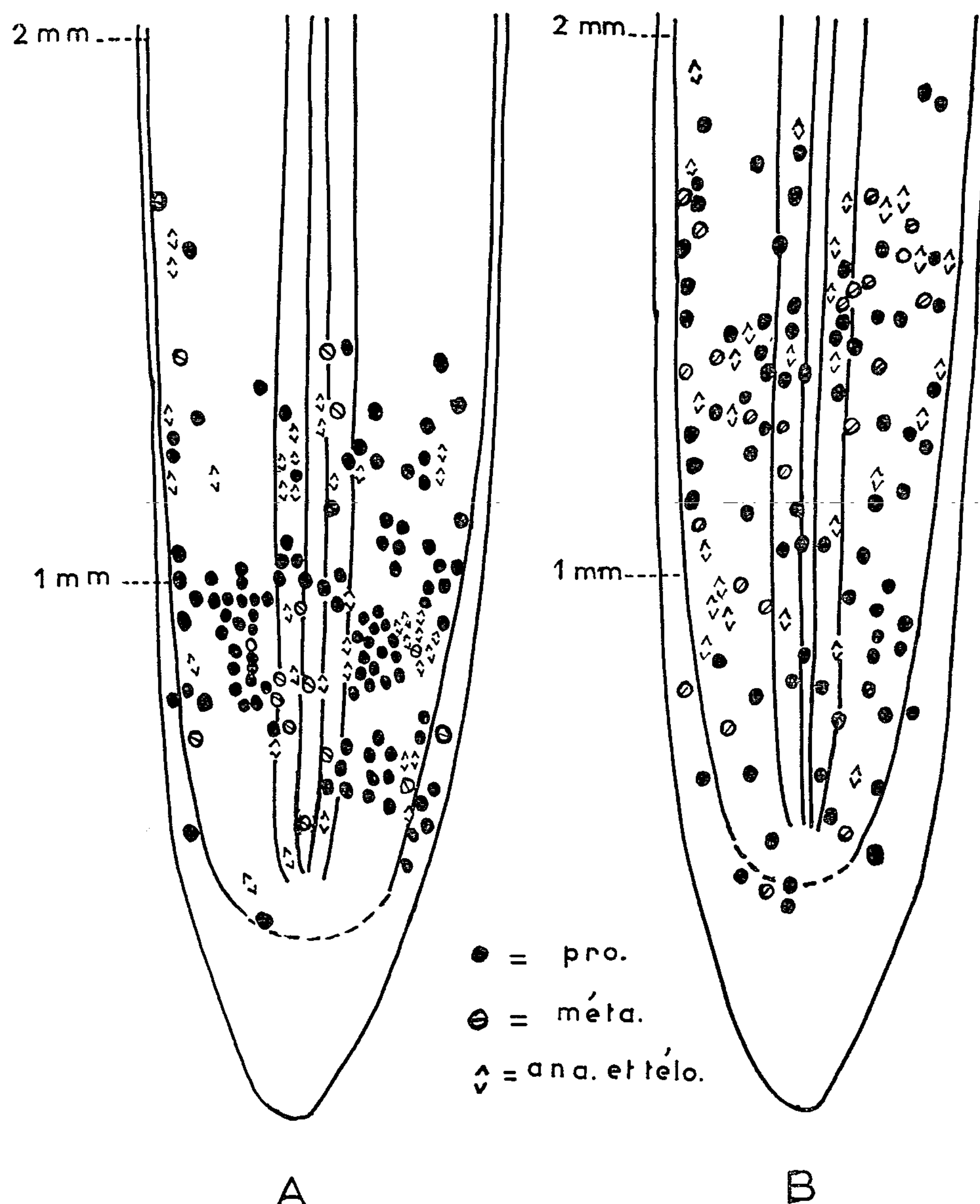


Fig. 9. — Relevé topographique des mitoses dans une coupe longitudinale axiale de méristème radiculaire : En A : méristème traité par le triparanol; en B : méristème témoin.

rangées contiguës. Cette disposition, qui est illustrée par les figures 4 à 8, nous paraît vérifier l'hypothèse que nous avons exposée plus haut.

En raison de la spécificité de l'action biochimique du triparanol, il paraît donc logique de rapporter à des variations dans la vitesse de synthèse de composés stéroïdiques les différences de durée des cycles

mitotiques qui se manifestent très tôt dans la descendance d'une cellule méristématique.

(*) Séance du 11 janvier 1965.

(1) G. Deysson et Th. Posternak, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2277.

(2) Ou MER 29, fourni par les Laboratoires Toraude.

(3) R. D. Mac Kenzie et T. R. Blomm, *Fed. Proc.*, 18, 1959, p. 417.

(4) T. L. Burgess, C. L. Burgess et J. D. Wilson, *Proc. Soc. exp. Biol. Méd.*, 105, 1962, p. 218.

(5) S. Aaronson, B. Bensky, M. Shifrine et H. Baker, *Proc. Soc. exper. Biol. Med.*, 109, 1962, p. 130.

(6) I. Avigan, D. Steinberg, H. E. Vroman, M. J. Thompson et E. Mosettig, *J. Biol. Chem.*, 235, 1960, p. 3123.

(7) W. L. Holmes et N. W. Di Tullio, *Amer. J. Clin. Nutrition*, 10, 1962, p. 310.

(Laboratoire de Biologie cellulaire de la Faculté de Pharmacie de Paris.)

HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Premières observations sur l'infrastructure du protoplasme au cours de la mise en place et de la différenciation des collocytes de* Sambucus nigra *L.* Note (*) de M. **Jean-Claude Roland**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les différentes étapes de l'édification des cordons de collenchyme du rameau feuillé de Sureau sont suivies selon l'histologie classique et ensuite étudiées en microscopie électronique. On met ainsi en évidence, d'une part, une très intense activité protoplasmique repérable d'abord au niveau de la membrane nucléaire puis des dictyosomes, au début de l'élongation cellulaire, lorsque l'épaississement de la membrane squelettique est le plus sensible; d'autre part, des modifications appréciables du réticulum endoplasmique, pendant l'hydratation du cytoplasme.

La structure de la membrane squelettique du collenchyme et ses processus d'édification ont déjà été précisés [(1), (2)]. Cependant, les caractères protoplasmiques des cellules de ce tissu sont encore peu connus. En microscopie optique, les études à ce sujet sont rares et les résultats décevants : en dehors de la morphologie des éléments constitutifs, variable d'une espèce à l'autre, on note généralement une ou deux grandes vacuoles, une pellicule cytoplasmique, des chondriosomes dépourvus de caractères particuliers et des chloroplastes souvent petits et peu nombreux; la taille élevée des noyaux et des nucléoles, seule, a été soulignée [(3), (4), (5)]. A notre connaissance, l'infrastructure du protoplasme des collocytes n'a encore fait l'objet d'aucune étude. La présente Note résume les résultats obtenus à partir du rameau feuillé de *Sambucus nigra* L. La mise en place et la différenciation de ce tissu de soutien se font par des étapes relativement bien distinctes. Elles ont d'abord été repérées au moyen des techniques classiques, puis étudiées en microscopie électronique.

Dans les coupes transversales descendantes sériées des bourgeons en croissance, les premiers cloisonnements générateurs de procollocytes se rencontrent à la base des deuxième et troisième paires d'ébauches foliaires, donc très précocement, mais toutefois après l'apparition du procambium. Les mitoses initiales sont tangentielles; elles affectent des cellules, situées sous l'épiderme, ayant déjà subi un début de différenciation. Le mamelon des cellules qui en résulte devient le siège de nombreuses divisions, la plupart orientées radialement. Ainsi s'édifient des arcs concentriques de procollocytes dont la planche I montre les principaux caractères : les noyaux, allongés et pourvus d'un ou de deux nucléoles volumineux (*fig.* 1*b*-1*c*), occupent la majeure partie de la jeune cellule (*fig.* 2), déterminant un rapport nucléoplasmatique relativement élevé; la *membrane nucléaire* présente, à ce stade, de très nombreuses évaginations périphériques (*pl.* II. *fig.* 1). Le cytoplasme renferme des chondriosomes abondants et quelques proplastes; on observe peu de reticulum endoplasmique et peu de dictyosomes; corrélativement, le protoplasme est dense et les traitements histochimiques auxquels nous l'avons soumis (méthode au bleu de Prusse,

test de Brachet, etc.) attestent une activité métabolique intense qui se traduit notamment par une proportion d'acides nucléiques optimum à ce stade. Enfin, il est fréquent que la répartition des constituants cellulaires réponde à une certaine polarité : un pôle est occupé par l'ébauche du système vacuolaire tandis que l'autre contient presque tous les chondriosomes et les jeunes plastes (*fig.* 2, *pl.* I).

La « différenciation collenchymateuse » proprement dite commence alors. Son caractère dominant réside dans le parallélisme qui existe entre l'épaississement très sensible de la membrane squelettique et l'intense activité de l'appareil de Golgi. Le cytoplasme, encore dense, contient de nombreux dictyosomes entourés par d'abondantes vésicules (*pl.* II, *fig.* 2 et 3). Les microphotographies indiquent une relation étroite entre ces deux phénomènes; elles vont dans le sens des auteurs qui, récemment formulaient l'hypothèse d'une sécrétion de polysaccharides membranaires par ces organites [Frey-Wyssling et coll. ([6]), Whaley et Mollenhauer ([7])]. Les plus forts grossissements (*pl.* IV) suggèrent même la possibilité, pour certaines vésicules, *vg*, de contracter des rapports directs avec la pellicule ectoplasmique, *e*; d'une façon apparemment concomitante, d'autres vésicules, *ve*, se trouvent à l'extérieur du plasmalème. Nous avons observé ce phénomène après fixation au permanganate de potassium ou après fixation osmique. Enfin, toujours pendant cette phase d'accroissement membranaire intense, on peut constater, dans des cas favorables, sur des sections tangentielles à la membrane ectoplasmique,

EXPLICATION DES FIGURES.

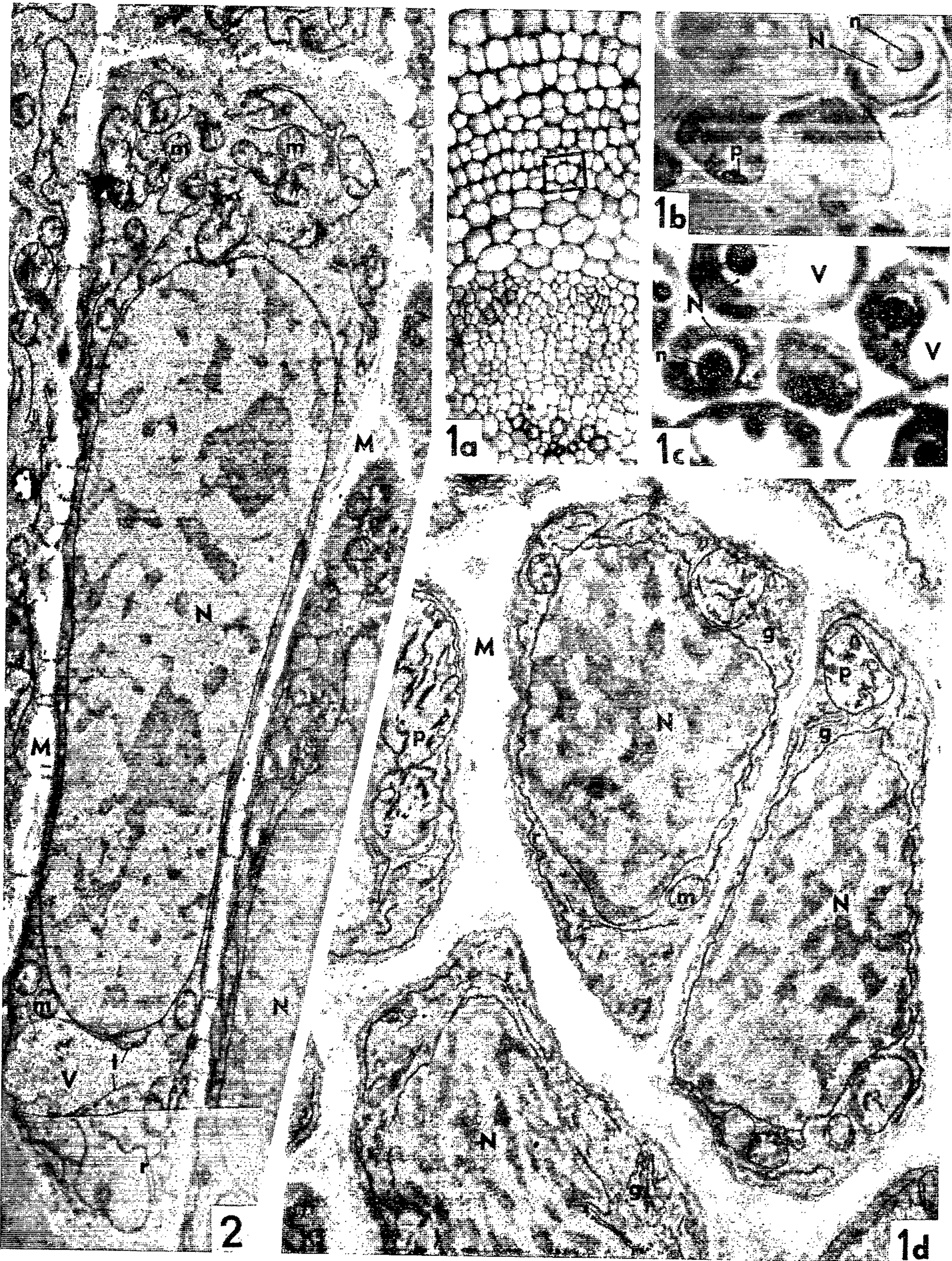
c, couches de microfibrilles de cellulose dans la membrane collenchymateuse (1, 2); *dr*, dilatation du reticulum endoplasmique; *e*, pellicule ectoplasmique; *f*, émergence de la pellicule ectoplasmique; *g*, appareil de Golgi; M, membrane squelettique; *m*, chondriosomes; N, noyau; *n*, nucléole; *p*, plaste; *pl*, plasmodesmes; *r*, reticulum endoplasmique; *t*, tonoplasme; *v*, vacuole; *ve*, vésicule externe; *vg*, vésicule golgienne. (Les photographies électroniques présentées ici correspondent à des échantillons fixés au permanganate de potassium et inclus dans l'épon.)

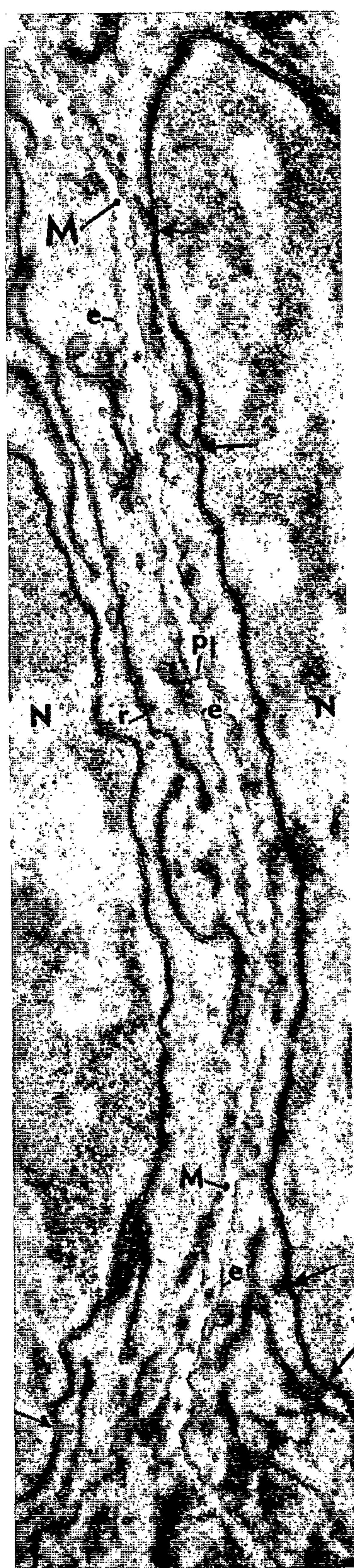
Planche I.

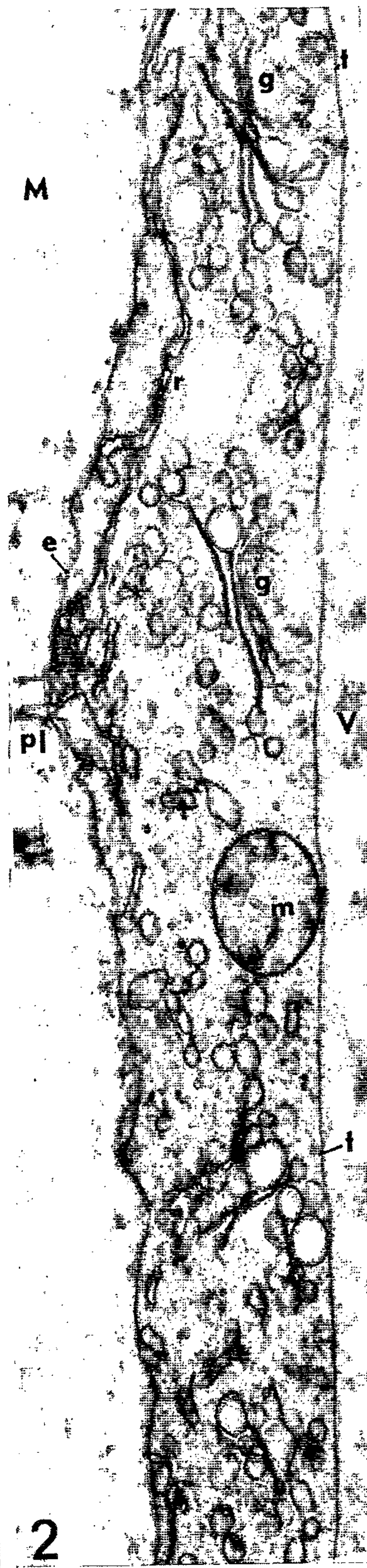
Procollocytes de *Sambucus nigra* L.

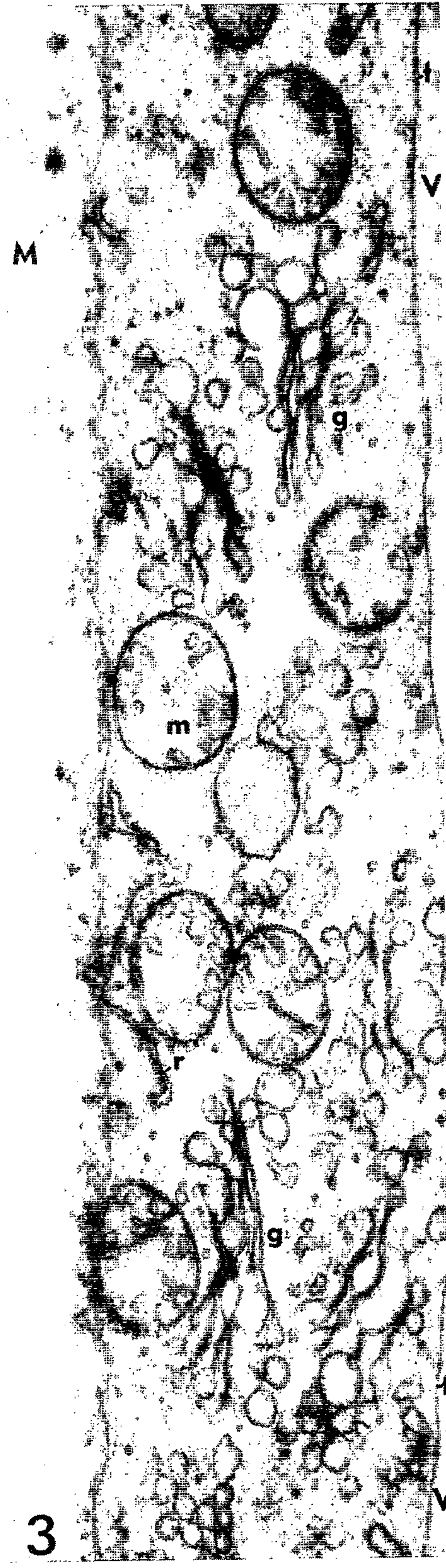
Fig. 1. — Coupes transversales : tige très jeune (entre-nœud de 2 mm).
- *a.* Aspect histologique. Rouge de ruthénium. (La partie encadrée localise deux cellules filles comparables à celles que représentent les trois figures suivantes) (G × 100).
- *b.* Montage *in vivo* (G × 1 000).
- *c.* Technique de Regaud (G × 1 000).
- *d.* Coupe ultramince (G × 7 000).

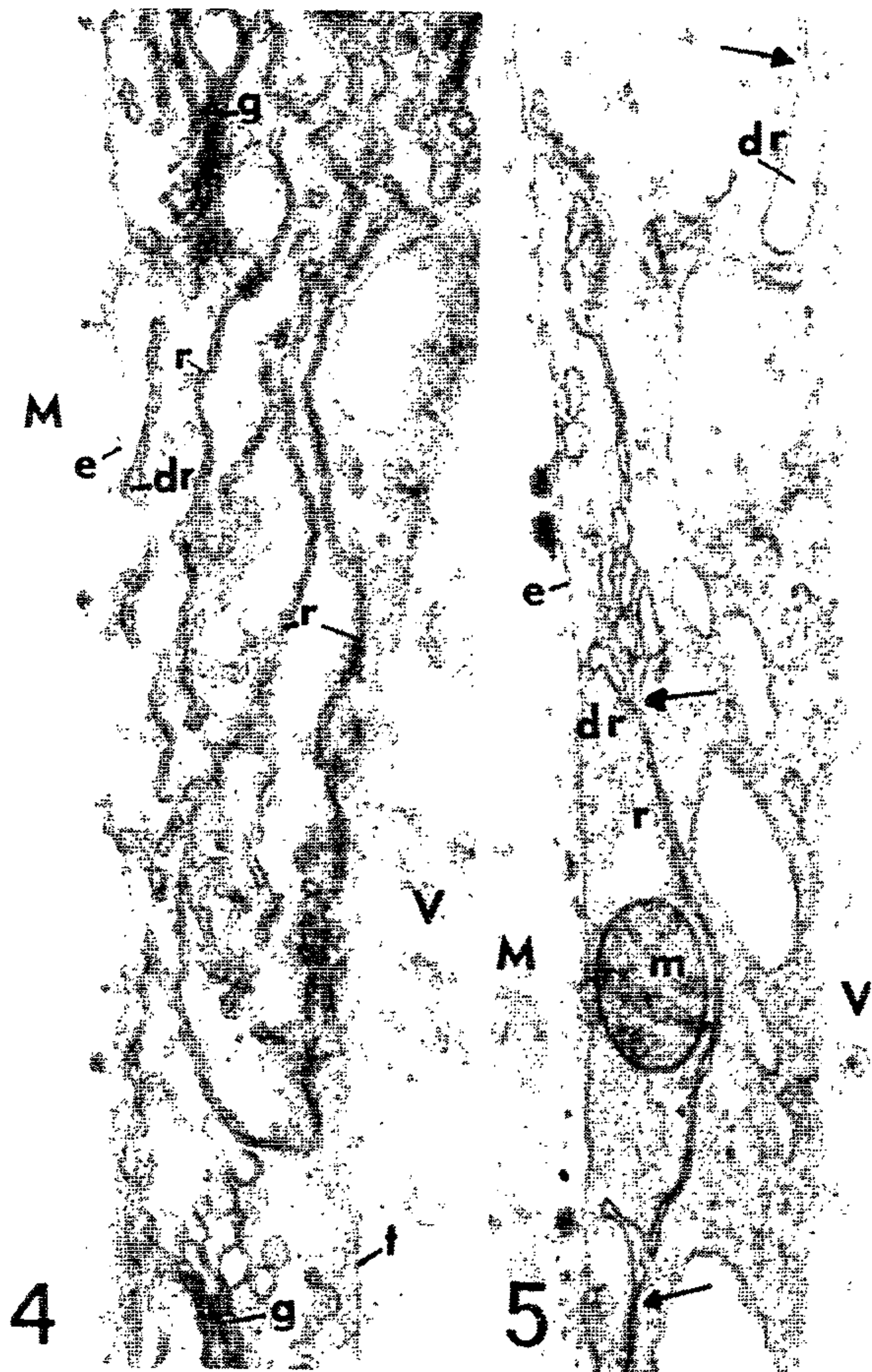
Fig. 2. — Coupe longitudinale tangentielle, sensiblement axiale par rapport au collocyte. Remarquer une certaine polarité dans l'organisation cellulaire : les chondriosomes et les proplastes dominent une extrémité; à l'autre se trouve localisée une vacuole étoilée qui apparaît comme une dilatation précoce du réticulum endoplasmique. Remarquer, en outre, les plasmodesmes répartis tout autour du jeune stéréocyte (cloisons radiales et transversales) (G × 6 000).

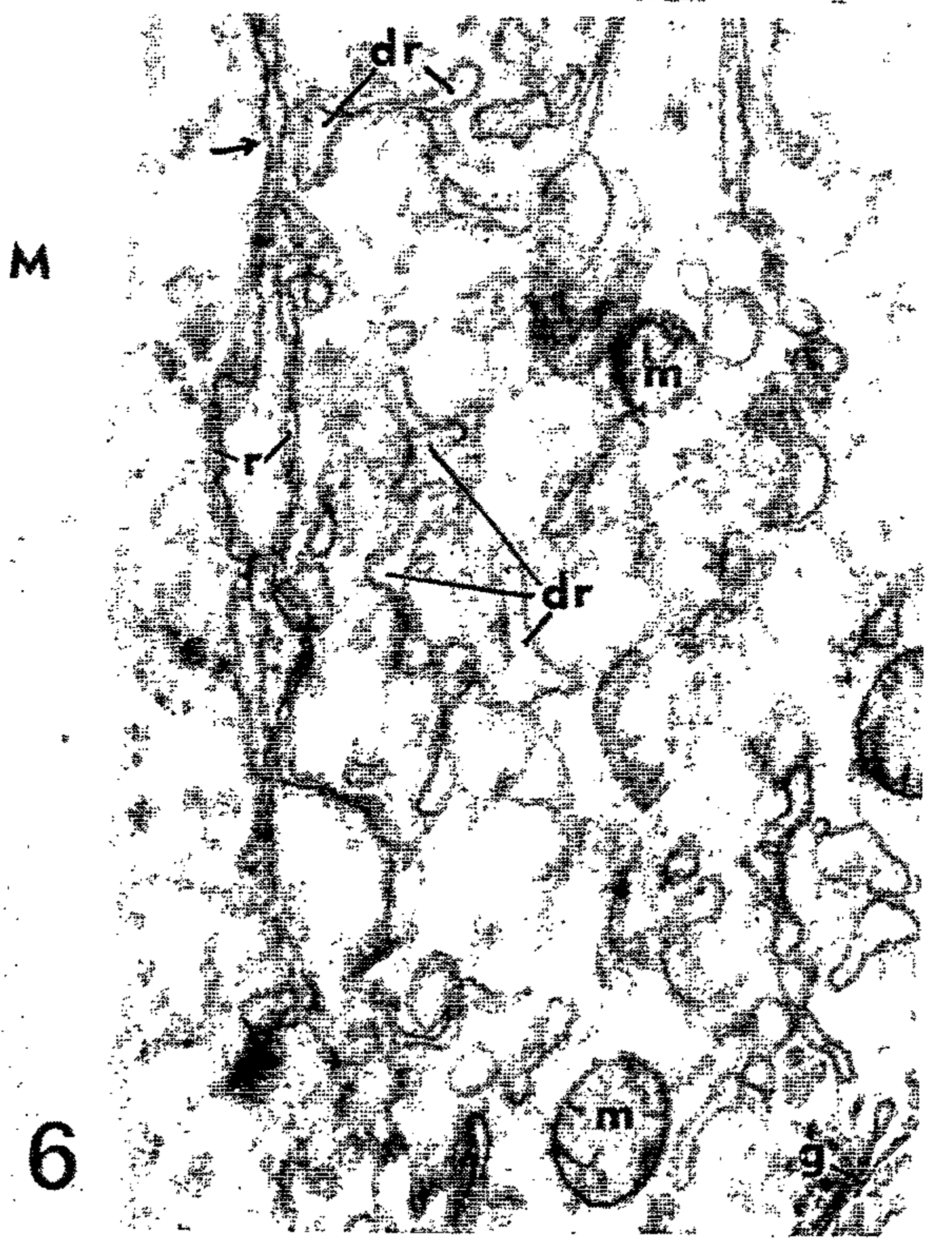

1a
1b
1c
1d
2
N
n
p
V
M
m
g
r


M
e
pl
N
r
e
N
M
e


g
t
M
r
e
g
pl
V
m
t
2

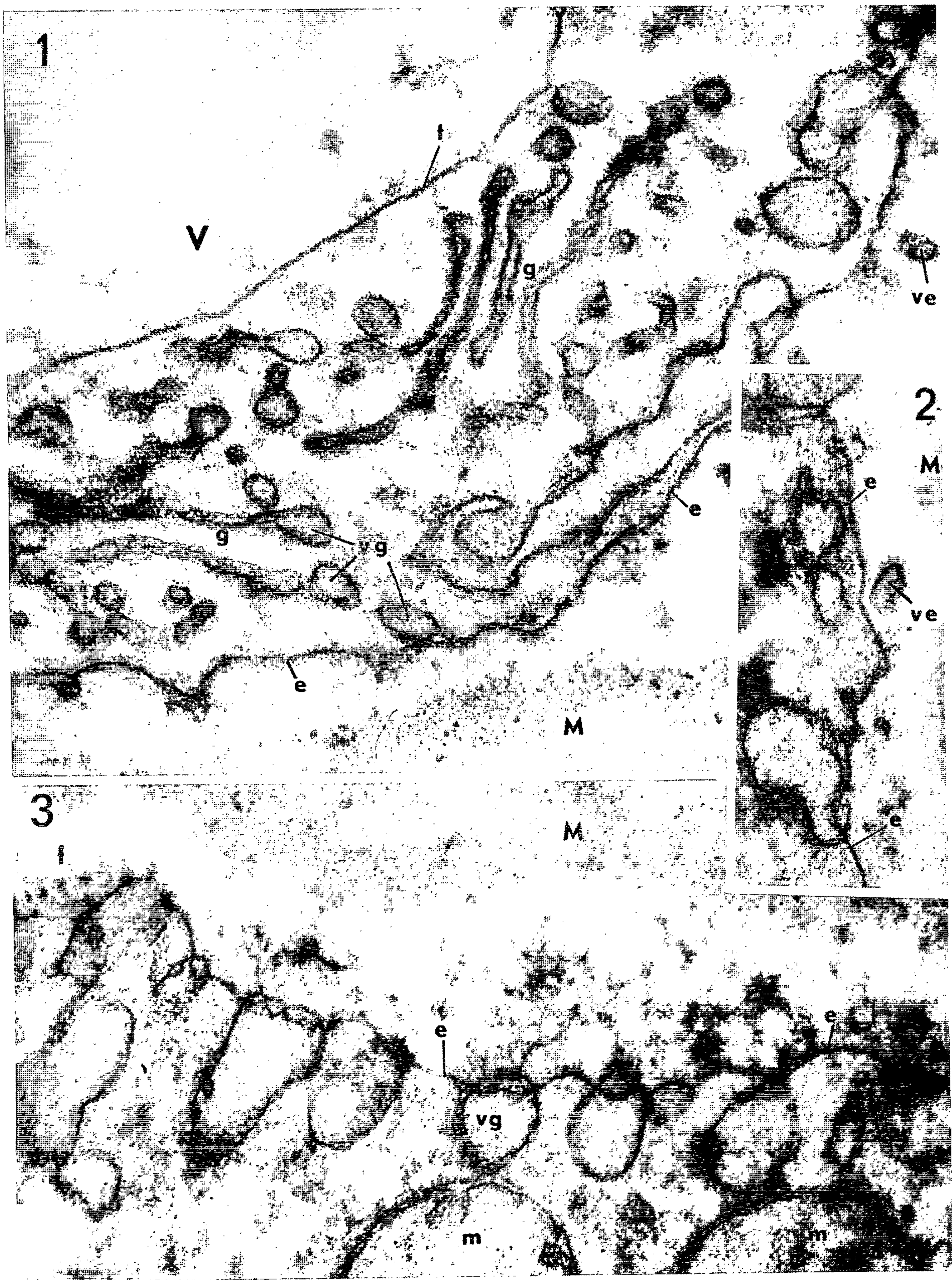

t
V
M
g
m
r
g
3


g
r
M
e
dr
r
V
t
g
4
dr
e
dr
r
M
m
V
5


dr
M
r
m
dr
m
g
6


g
c
t
r
V
dr
M
dr
m
M
r
g
e
dr
r
g
7

PLANCHE IV.



Planches II et III.

Aspect du cytoplasme pendant la croissance.

Fig. 1. — Tige très jeune, entre-nœud de 2 mm, cloison radiale et cytoplasme pariétal dans le tissu procollenchymateux. De part et d'autre de la membrane primitive M, le cytoplasme dense montre quelques éléments de reticulum endoplasmique *r*; les *flèches* indiquent les nombreuses évaginations de la membrane nucléaire s'observant à ce stade (G × 25 000).

Fig. 2 et 3. — Début de la collenchymatisation proprement dite : Alors que la membrane squelettique s'hypertrophie, le cytoplasme commence à s'hydrater : de nombreux dictyosomes émettent d'abondantes vésicules; chondriome relativement pauvre en crêtes (G × 25 000).

Fig. 4 à 6. — Dilatations progressives du réticulum endoplasmique observées pendant l'élongation cellulaire (G × 20 000).

Fig. 7. — Cytoplasme pariétal à la fin de la croissance intercalaire (entre-nœud de 11 cm) : la membrane squelettique collenchymateuse M est édifiée; *m*, chondriosomes à contenu dense : leur aspect est inchangé; cytoplasme hydraté; *g*, dictyosomes relativement moins abondants; *r*, reticulum endoplasmique sinueux, de calibre irrégulier et présentant des dilatations volumineuses, *dr* (G × 20 000).

Planche IV.

Observations de détail au début de la croissance.

Fig. 1 à 3. — L'activité des dictyosomes apparaît maximale au moment où l'épaississement de la membrane squelettique est le plus sensible : les forts grossissements suggèrent une relation directe entre les deux phénomènes, quoique séparés par la pellicule ectoplasmique (G × 70 000).

que des séries d'organites filiformes, *f*, plus étroits que les plasmodesmes, en émergent; ces émergences évoquent, d'une part, les microtubules découverts par Ledbetter et Porter ([8]) et dont Genevès ([9]) a précisé la signification lors de la formation du phragmoplaste et, d'autre part, le processus de sortie des fibrilles de cellulose, à partir du protoplasme, expliqué par Preston ([10]).

Quand les entre-nœuds atteignent 2 à 3 cm de long, le cytoplasme s'hydrate fortement; le reticulum endoplasmique présente alors de nombreuses dilatations, souvent terminales (*pl.* III, *fig.* 4 et 5). Dispersées dans le cytoplasme, ces ampoules peuvent atteindre une densité relativement grande et se mêler aux vésicules golgiennes dont elles sont difficiles à distinguer, sauf dans le cas favorable où leur contour est plus irrégulier (*fig.* 6).

En fin de croissance, tandis que l'épaississement de la membrane squelettique devient très faible et que les dictyosomes sont plus rares, ces dilatations augmentent considérablement leur volume (*pl.* III, *fig.* 7); certaines d'entre-elles atteignent le tonoplasme et s'ouvrent dans la vacuole; ceci constitue une sorte de « vacuolisation secondaire » qui marque la fin de la différenciation du collocyte et dont la signification reste imprécise.

Comparé aux autres tissus dont l'ultrastructure est actuellement connue, c'est à la différenciation des tubes criblés ([11]) que celles des collocytes

s'apparentent le plus; elle s'en distingue cependant par un certain nombre de caractères liés à leur rôle respectif; en particulier, à aucun moment il n'a été mis en évidence de phénomènes suggérant un mécanisme intense de pinocytose.

(*) Séance du 15 février 1965.

(1) J. C. Roland, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4331.
(2) J. C. Roland, *Comptes rendus*, 259, 1965, p. 950.
(3) M. T. Magin, *Revue Cytol. et Biol. végét.*, 17, 1956, p. 219.
(4) J. C. Roland, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 108, 1961, p. 393.
(5) R. Buvat, *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 11, 1944, p. 1.
(6) A. Frey-Wyssling, J. F. Lopez-Saez et K. Muhlethaler, *J. Ultrastr. Research*, 10, p. 422.
(7) W. G. Whaley et H. H. Mollenhauer, *J. Cell. Biol.*, 17, 1963, p. 216.
(8) Ledbetter et Porter, *J. Cell. Biol.*, 19, 1963, p. 239.
(9) L. Geneves, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3887.
(10) R. D. Preston, *Endeavour*, 23, 1964, p. 153.
(11) R. Buvat, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 221.

(*Laboratoire de microscopie électronique appliquée à la Biologie. C.N.R.S., 105, boulevard Raspail, Paris 6e et Laboratoire de Biologie végétale S.P.C.N. 12, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE EXPÉRIMENTALE. — *Analyse, par l'action de l'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique, des potentialités morphologiques latentes du* Lilium candidum *L.* Note (*) de MM. **Pierre Gavaudan** et **Pierre Dupuy**, transmise par M. René Souèges.

Production par le 2.4-D d'étamines foliarisées et de tépales hastés, à caractères hermaphrodites, avec réalisation fruste de la diplophyllie. Induction par le 2.4-D de diverses néoformations régulières, permettant l'étude expérimentale du problème de la ligule et de la paracorolle.

Il a été montré précédemment [1] que l'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique (2.4-D) induit chez le *Lilium candidum* L. des transformations remarquables des pièces florales, telles que la formation de tépales hastés ou ligulés, la gamopétalie, la monadelphie et que ces anomalies devaient être considérées comme des phénocopies de caractères morphologiques communs à de nombreuses Liliacées et à d'autres familles de Monocotylédones.

Au cours des mois d'avril 1963 et 1964, nous avons effectué de nouvelles expériences destinées à compléter les anciennes observations. De jeunes hampes florales de *Lilium candidum* de 20 cm de hauteur, ont subi trois pulvérisations successives espacées de 15 jours avec des solutions de 2.4-D (0,50 g/l en 1963; 0,200 g/l en 1964).

Assez longue et complexe, la description détaillée de l'ensemble de nos résultats portant sur les deux années de travail trouvera sa place dans un Mémoire ultérieur, aussi nous limiterons-nous ici à un résumé des principaux résultats.

Expériences 1963. — 1° Modifications de la hampe florale par lignification et élongation de l'axe et par augmentation du rapport de la longueur à la largeur des bractées.

2° Tépales hastés (*fig.* 5 et *pl.* I, *fig.* 1) (surtout ceux du cycle interne), parfois porteurs de petites fleurs à leur base (*pl.* I, *fig.* 2).

3° Synanthie, gamopétalie, monadelphie, étamines foliarisées (*fig.* 3 et *pl.* I, *fig.* 3).

Expériences 1964. — 1° Bulbilles végétatives à l'aisselle des phyllomes du bas de la hampe (*pl.* II, *fig.* 1).

2° Bourgeons multiples, dont certains se sont développés en fleurs imparfaites (*fig.* 8 et *pl.* II, *fig.* 2 et 4), à la base des phyllomes supérieurs et des bractées.

3° Énations ventrales lamellaires ou sacculaires à la base des bractées et des phyllomes supérieurs (*fig.* 7 et *pl.* II, *fig.* 3).

4° Fleurs régulières, tubulaires, cléistogames et dont toutes les pièces étaient intégralement soudées.

Parmi ces résultats, nous retiendrons ici les suivants en vue de leur explication et de leur discussion : étamines foliarisées, tépales hastés, énations ventrales de ces derniers, apparition de fleurs imparfaites ou de bulbilles.

Étamines foliarisées. — Introrse, dorsifixe et presque oscillante à l'état normal (*fig.* 1), l'étamine présente les modifications graduelles suivantes : 1° le connectif s'élargit et devient bifide à la base (*fig.* 2); 2° le filet devient basifixe et aplati; 3° l'ensemble de l'anthère prend une forme hastée et les oreillettes correspondant aux sacs antérieurs se réduisent, tout en restant reployées contre la lame dorsale (*fig.* 3).

L'étamine à ce stade tend à ressembler à un pétale hasté à oreillettes reployées (*fig.* 5) et possédant aussi la pilosité caractéristique du stigmate normal.

Tépales hastés. — La signification des tépales hastés s'interprète facilement en fonction des précédentes observations : c'est un phyllome homologue de l'étamine foliarisée du *Lilium*, des phyllomes végétatifs de *Sagittaria sagittaefolia* (aériens), de *Syngonium polyphyllum*, d'*Helicodiceros muscivorus* [7] (*fig.* 4). On trouve dans ces feuilles tous les degrés de la réalisation progressive de la diplophyllie.

Par ailleurs, le tépale hasté n'est pas seulement un phyllome diplophylle banal résultant de la régression florale, mais il est de plus porteur de poils identiques à ceux du stigmate (*fig.* 5) situés d'une part à l'apex et d'autre part au niveau de l'extrémité des oreillettes. L'alliance de la diplophyllie fruste et de la pilosité stigmatique permet de considérer le tépale hasté comme une pièce hermaphrodite, c'est-à-dire comme une

Explication des Planches.

PLANCHE I.

(Échelle centimétrique.)

Fig. 1. — Tépale anormal hasté de *Lilium*.

Fig. 2. — Tépale anormal de *Lilium*, à la base duquel sont apparus des bourgeons multiples transformés en fleurs imparfaites.

Fig. 3. — Étamine foliarisée de *Lilium* (expliquée par les figures 2 et 3).

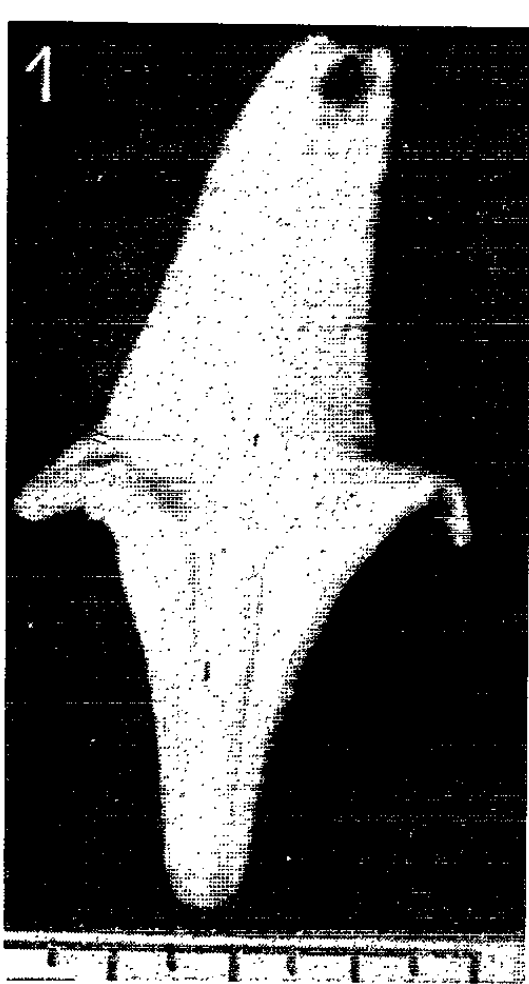
Fig. 4. — Bractée de la hampe florale de *Lilium*, sur laquelle le 2.4-D a provoqué l'apparition de deux énations basales latérales.

PLANCHE II.

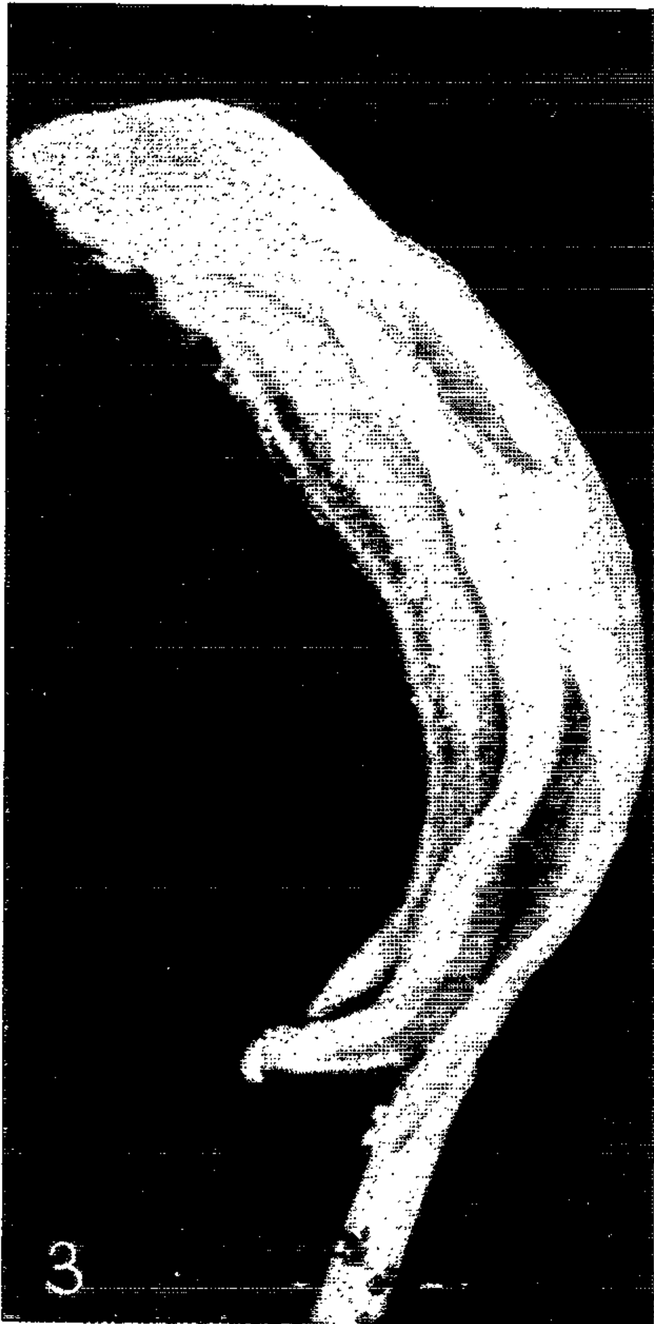
Fig. 1. — Hampe florale de *Lilium* (vers la base). Les bractées ont été sectionnées de manière a montrer les bulbilles apparues sur leur base.

Fig. 2 et 4. — Hampes florales de *Lilium* (vers le sommet). Les bractées ont été sectionnées de manière à montrer les fleurs imparfaites apparues sur leur base. Remarquer le pédoncule de l'une d'entre elles indiqué par une flèche.

Fig. 3. — Bractée de la hampe florale de *Lilium* portant à sa base une énation ventrale formant un saccule.


1


2


3


4

Planche II.









sorte de *gynostamen* analogue à celui du *Tofieldia Calyculata* [2] (*fig.* 6) encore que les manifestations de l'ambisexualité soient beaucoup plus modestes.

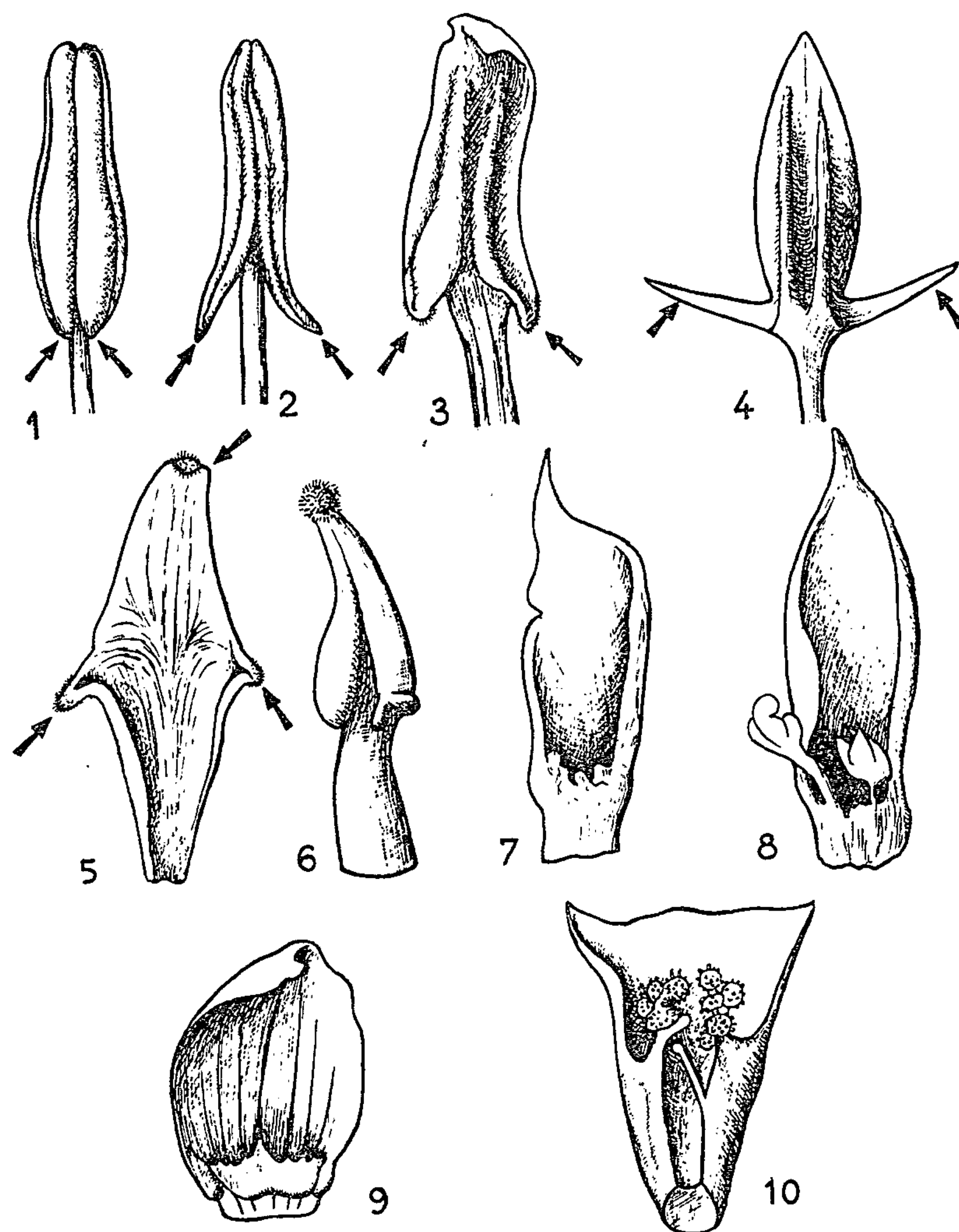


Fig. 1. — Étamine normale de *Lilium candidum.*
Fig. 2. — Étamine anormale, légèrement foliarisée de *Lilium.*
Fig. 3. — Étamine fortement foliarisée de *Lilium.*
(Les flèches indiquent la partie de l'anthère où apparaît la forme hastée.)
Fig. 4. — Jeune feuille végétative de *Helicodiceros muscivorus* [d'après Troll [7]]
Fig. 5. — Tépale anormal, hasté de *Lilium.* (Les flèches indiquent la position des zones à pilosité stigmatoïde, mais seules les deux flèches inférieures désignent des parties homologues de celles indiquées dans les figures 1 à 4.)
Fig. 6. — Gynostamen de *Tofieldia calyculata* [d'après Leinfellner [2]].
Fig. 7. — Bractée d'une hampe florale de *Lilium* sur laquelle le 2.4-D a provoqué l'apparition d'énations ventrales.
Fig. 8. — Bractée d'une hampe florale de *Lilium* sur laquelle le 2.4-D a provoqué l'apparition de bourgeons multiples développés
Fig. 9. — Pétale d'*Oceanoros* [d'après Leinfellner [4]].
Fig. 10. — Base d'un pétale de *Kreysigia* [d'après Leinfellner [4]].

Énations ventrales. — Les énations ventrales (*fig.* 7) en forme de lamelles ou de saccules, induites aussi bien à la base des tépales qu'à celle des bractées et des feuilles, ont un aspect ligulaire et sont homologues des formations existant normalement sur les tépales de nombreux genres de monocotylédones, *Billbergia* (1), *Melanthium, Anticlea, Veratrum* (3), *Oceanoros* (4) (*fig.* 9), *Lilium tigrinum* (5), pour n'en citer que quelques-uns parmi une longue liste. Nous rapprochons en outre ces formations des squamules de diverses monocotylédones aquatiques, dont l'*Elodea canadensis*. Enfin, les pétales de certaines dicotylédones : Bruniacées (6) et Sapindacées présentent normalement des énations analogues.

Leinfellner [(2) à (5)] a attribué à ces formations, parfois nectarifères, la valeur d'appendices de pièces diplophylles. L'expérimentation devrait permettre de choisir entre les hypothèses et de résoudre ainsi définitivement les problèmes encore en suspens de la paracorolle et de la ligule.

Apparition de bulbilles. — Des petites fleurs parfaites ou incomplètes, ainsi que des bulbilles apparaissent dans la zone des formations ventrales ligulaires en se substituant progressivement à celles-ci. La filiation morphologique entre les lames ou saccules ventraux et les diverses formations bourgeonnantes peut se concevoir facilement en considérant la base du tépale de *Kreysigia multiflora* (4) (*fig.* 10), porteuse d'énations latérales jumelles en arbuscules terminés par des glandes.

Il est enfin facile de suivre sur une même hampe florale la progression des phénomènes depuis la base jusqu'au sommet. L'orientation vers la production de bulbilles, de fleurs imparfaites ou de lames ventrales dépend donc visiblement de la fixation par le 2.4-D des points d'équilibre nouveaux réalisés dans l'interférence des gradients de végétativisation et de sexualisation.

(*) Séance du 8 février 1965.

(1) P. Gavaudan et G. Debraux, *Comptes rendus*, 241, 1962, p. 236.
(2) W. Leinfellner, *Ost. Bot. Z.*, 109, 1962, p. 113-124.
(3) W. Leinfellner, *Ost. Bot. Z.*, 108, 1961, p. 194-210.
(4) W. Leinfellner, *Ost. Bot. Z.*, 108, 1961, p. 300-303.
(5) W. Leinfellner, *Ost. Bot. Z.*, 110, 1963, p. 349-370.
(6) W. Leinfellner, *Ost. Bot. Z.*, 111, 1964, p. 500-526.
(7) W. Troll, *Vergleichende Morphologie der höheren. Pflanzen*, Berlin, 1, 1939, p. 1739.

(Laboratoire de Morphologie expérimentale de la Station biologique de Beau-Site, Faculté des Sciences de Poitiers, 25, Faubourg Saint-Cyprien.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Hydrolyse enzymatique du saccharose par des extraits de feuilles de Pommes de terre saines ou atteintes du virus de l'enroulement.* Note (*) de M. **Étienne Perdrizet**, présentée par M. Lucien Plantefol.

La présence du virus de l'enroulement dans les feuilles de Pomme de terre ralentit la vitesse d'hydrolyse enzymatique du saccharose d'un tiers par rapport aux feuilles de plantes saines. L'enzyme incriminée serait du type des invertases.

Dans nos Notes précédentes [(1), (2)], nous avons établi que la synthèse des principaux composés glucidiques simples, glucose, fructose et saccharose, dans les feuilles de Pomme de terre, est ralentie par la présence du virus de l'enroulement, quel que soit le stade de la maladie; corrélativement cependant, on observe une accumulation très sensible de ces mêmes composés chez les plantes malades. Ayant émis l'hypothèse de blocages enzymatiques comme cause de ces perturbations, nous avons réalisé un premier essai dans le but de comparer l'hydrolyse du saccharose chez les plantes saines et malades.

Pour ces essais, nous avons utilisé des extraits de feuilles de Pomme de terre de la variété *Ultimus*, séchées sous vide et réduites en poudre à l'aide d'un broyeur à billes. Des poids identiques de poudre de plantes saines et de plantes malades ont été mis en présence de quantités connues de saccharose, en milieu tamponné à pH 4,6 et placés au bain-marie à 30°C pendant des temps variant de 30 mn à 4 h. Le dosage des sucres totaux et des sucres réducteurs effectué selon la technique de Nelson (3) avant ou après l'essai à 30°C, nous a permis de connaître l'évolution des teneurs en saccharose et en sucres réducteurs du fait de l'hydrolyse enzymatique.

Une première série d'essais a été faite avec des plantes âgées de 1 à 2 mois, chez lesquelles la maladie était généralisée, c'est-à-dire apportée par le tubercule mère. Dans tous les cas, nous avons noté chez les plantes atteintes d'enroulement une réduction de l'activité hydrolysante de l'ordre de 30 % avec des valeurs maximales de 50 % et minimales de 15 %.

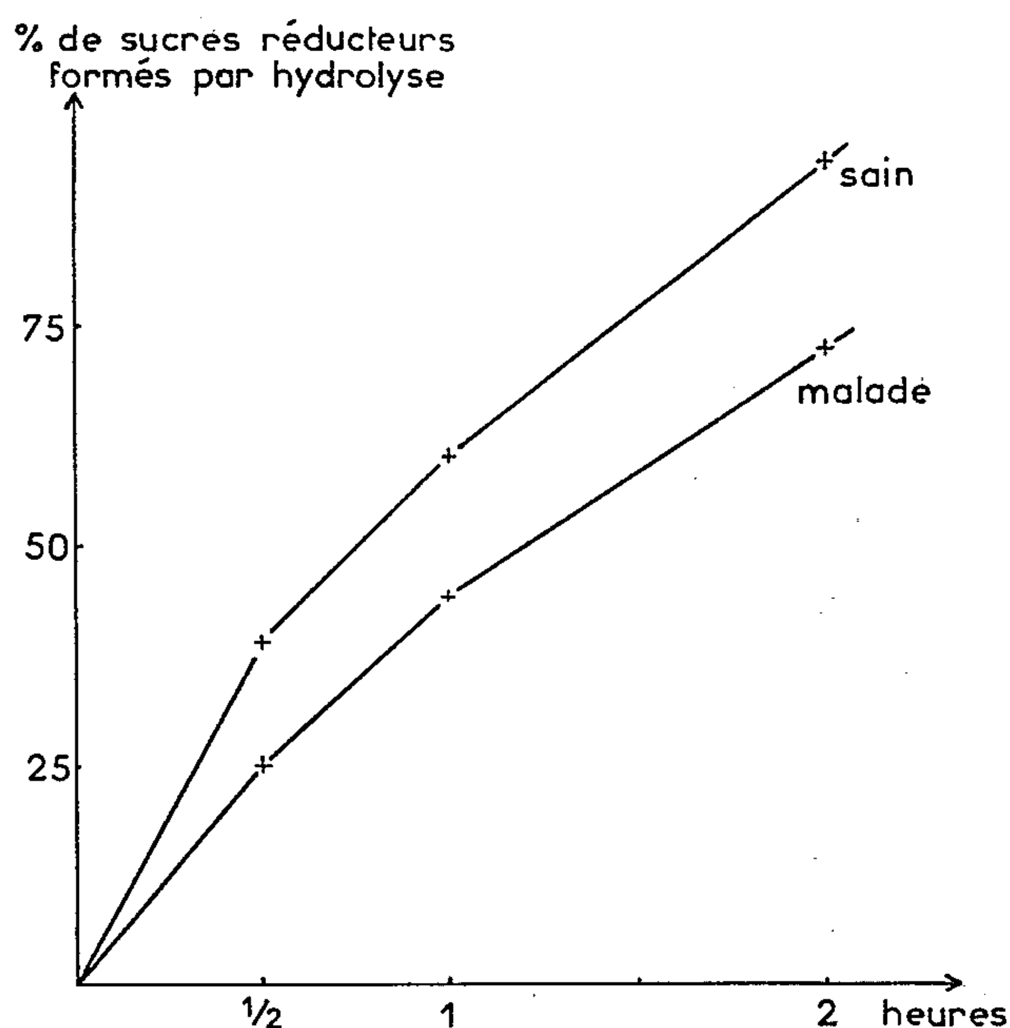
La figure 1 donne un exemple de cette variation représentée par l'évolution du pourcentage de sucres réducteurs formés à partir du saccharose en fonction du temps.

D'autres essais ont été effectués avec des plantes auxquelles le virus avait été transmis par greffage; le pouvoir hydrolysant des extraits en poudre de ces plantes a été recherché après que la maladie se soit développée pendant une période d'incubation de trois semaines, avant l'apparition des symptômes sur les plantes greffées, et a été comparé à celui d'extraits de plantes saines ayant subi un traitement semblable. Des résultats entiè-

rement comparables aux précédents ont été retrouvés; le tableau suivant les résume.

	Sucres réducteurs formés par hydrolyse enzymatique à partir de 100 μg de saccharose en			
	30 mn.	1 h.	2 h.	4 h.
Plante saine	29 μg	47 μg	75 μg	96 μg
» enroulée	21 »	35 »	53 »	86 »
$\frac{\text{Plante enroulée}}{\text{Plante saine}} \times 100$	72 »	74 »	71 »	89 »

Nous avons voulu vérifier que cette réduction importante de l'activité hydrolysante des plantes malades n'était pas due à la présence chez celles-ci d'un excès des produits de la réaction d'hydrolyse, à savoir les sucres réducteurs. En dialysant la suspension de poudre de feuilles contre de l'eau distillée pendant une nuit au froid, de façon à éliminer les sucres solubles présents, nous avons pu constater que la différence d'activité entre plantes saines et malades restait identique à celle des essais précédents.



Sucres réducteurs formés par hydrolyse enzymatique du saccharose par des extraits de feuilles de Pommes de terre saines ou atteintes d'enroulement.

D'autres essais, enfin, nous ont permis de préciser la nature du système enzymatique impliqué dans cette hydrolyse. L'étude de la variation de la vitesse d'hydrolyse en fonction du pH nous a permis de constater que l'optimum d'activité se trouvait dans une zone assez large comprise entre pH 4,2 et 5,2; par contre, à pH 6, cette activité est réduite de 10 % et à pH 7,4 de 70 %.

Cette constatation concorde avec ce qu'on sait des enzymes du groupe des invertases. Cette similitude a été confirmée par l'utilisation d'un inhibiteur connu de ces enzymes, l'acétate de phénylmercure. Employé à la dose finale de 2.10^{-4}, nous avons obtenu 75 % d'inhibition de l'activité hydrolysante par rapport aux essais sans inhibiteur, tant chez les plantes saines que malades. Par contre, aux doses plus faibles, telles que 5.10^{-5} où le pouvoir inhibiteur de l'acétate de phénylmercure n'est plus que de 9 % sur le système enzymatique des plantes saines, il est encore de 27 % sur celui des plantes atteintes d'enroulement.

Quoiqu'il en soit, il est donc établi qu'une enzyme ou un groupe d'enzymes apparenté aux invertases voit son activité notablement réduite par la présence du virus de l'enroulement et ceci, que la maladie en soit au stade d'incubation ou, au contraire, à un stade avancé, alors qu'un équilibre paraît s'être établi entre plante et parasite.

Il est non moins vraisemblable que d'autres systèmes enzymatiques sont également impliqués dans ce ralentissement général de synthèse des glucides; ils devront être étudiés avant de pouvoir se faire une idée exacte du phénomène.

(*) Séance du 8 février 1965.

(1) E. Perdrizet et C. Martin, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2288.
(2) E. Perdrizet et G. Macquaire, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3208.
(3) N. Nelson, *J. Biol. Chem.*, 153, 1944, p. 375-380.

(*Laboratoire de Pathologie végétale, Biochimie et Physiologie comparées, I.N.R.A.*, B.P. n° 502, *Dijon, Côte-d'Or.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Les substances de croissance chez la Rhodophycée* Botryocladia Botryoides (*Wulf.*), *J. Feldm.* Note (*) de M. **Henry Augier**, présentée par M. Roger Gautheret.

L'étude des substances de croissance chez les Rhodophycées met en évidence la présence d'auxines semblables à celles qui régissent le développement des végétaux supérieurs.

Dans le cadre de recherches intéressant les substances de croissance chez les Algues, nous avons sélectionné une Rhodophycée sciaphile, *Botryocladia Botryoides* (Wulf.), J. Feldm., qui s'est révélée comme étant un matériel d'étude particulièrement intéressant.

Méthodes expérimentales. — Récoltées entières, débarrassées de leur sel, de leurs commensaux et épiphytes, les algues sont immédiatement portées dans un lyophiliseur de notre fabrication. Le lyophilisat réduit en poudre est traité par un solvant unique, le méthanol. L'extrait réduit est chromatographié suivant la technique unidimensionnelle, ascendante, sur papier, à deux solvants de J. P. Nitsch [1960, *a* et *b* ([1])]. Les chromatogrammes sont ensuite analysés au moyen du test biologique mésocotyle d'Avena et de cinq tests biochimiques : S. A. Gordon et R. P. Weber (1951) ([2]); Ehrlich et Prochazka (*in* E. Stahl, 1962) ([3]), Benzidine (T. Yamaki et K. Nakamura, 1952) ([4]), D. M. A. C. A.

Résultats. — 1° *Tests biochimiques.* — Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Nous précisons bien que nous avons refait tous les tests biochimiques utilisés, tels qu'ils ont été décrits par leurs auteurs, pour posséder la gamme exacte, les teintes précises et les territoires de répartition rigoureux des substances connues, de référence, à des concentrations contrôlées.

2° *Test biologique.* — L'histogramme ci-joint (*figure*) traduit l'activité des substances de croissance présentes dans un extrait du lyophilisat de 150 mg.

On note deux « pics » importants correspondant au tryptophane et à l'A. I. A. (acide β-indole-3-acétique) et deux « pics » secondaires révélant des substances provisoirement inconnues dont une dans la région des substances neutres.

Discussion. — Les substances inconnues (S_1 et S_2), qui ne sont pas des composés indoliques sensibles aux tests utilisés, feront l'objet de recherches ultérieures.

La concordance parfaite des six tests biochimiques, dans les plus infimes détails, avec les chromatogrammes, à substance connue, de référence; de même que la juxtaposition exacte du test biologique aux tests biochimiques nous ont permis de mettre en évidence deux facteurs de croissance connus et de façon irréfutable, le tryptophane et l'A. I. A. Ceci démontre qu'il n'est pas toujours nécessaire d'avoir recours à des analyses chimiques très complexes pour identifier, avec certitude, une substance.

CHROMATOGRAMME

REACTIFS	SUBSTANCES ACIDES			S. NEUTRES	
	Zone du T.	Zone de l'A.I.A.	S_1	S_2	0
GORDON-WEBER	+	+	0	0	
EHRLICH 1	+	+	0	0	
EHRLICH 2	+	+	0	0	
D.M.A.C.A	+	+	0	0	
BENZIDINE	+	+	0	0	
PROCHAZKA	+	+	△	0	

S_1 *et* S_2 : *substances inconnues*. — T. : *Tryptophane*. —

D.M.A.C.A. : *Diméthylaminocynnamaldéhyde*. —

\+ *Test positif, coloration et position caractéristiques*. —

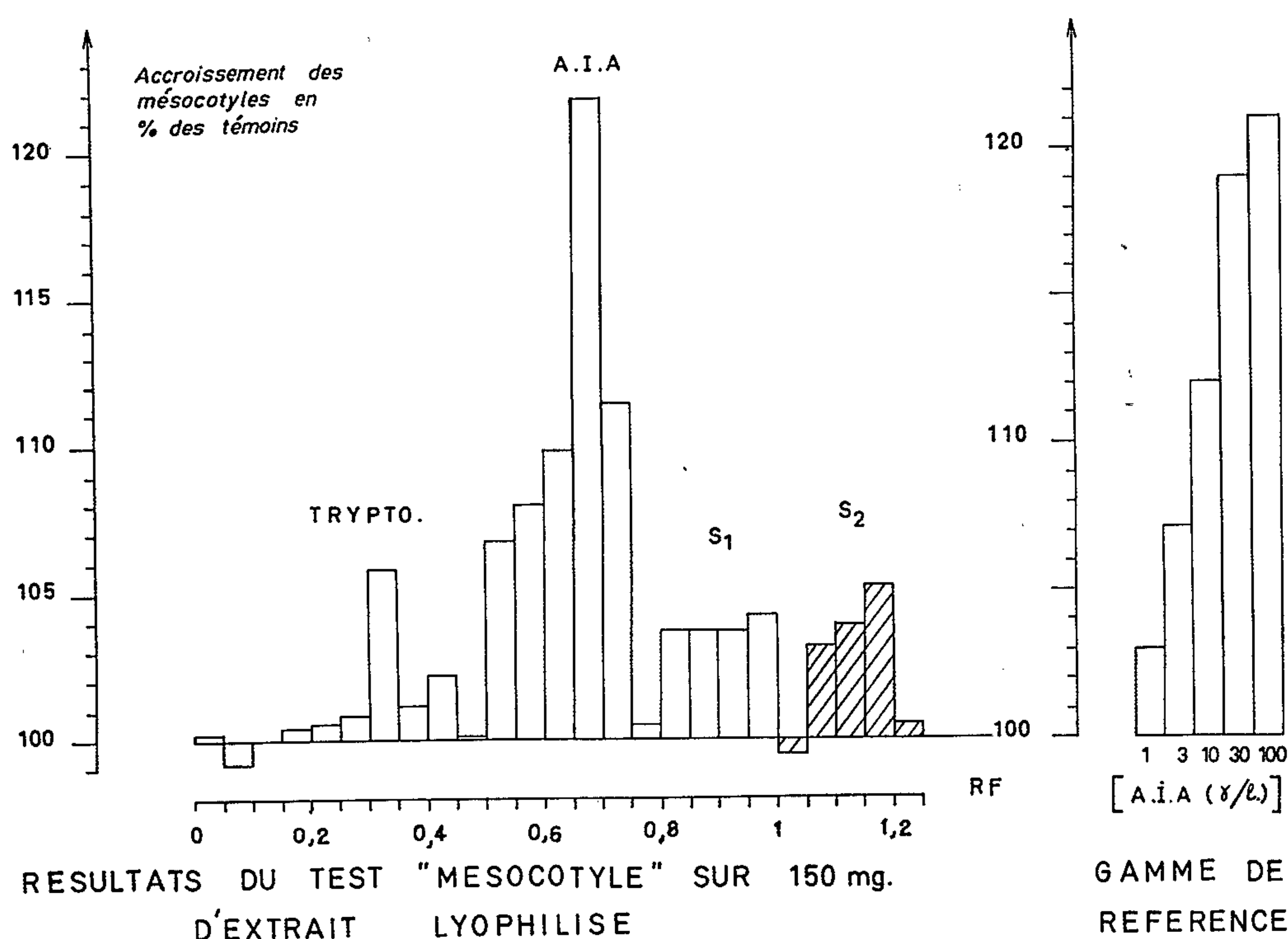
△ *Test positif, coloration et position non caractéristiques*. —

0 *Test négatif*. —

Par application d'auxines synthétiques diverses (dérivés indoliques notamment), de nombreux auteurs ont montré que ces substances exerçaient un contrôle et une régulation effectifs de la croissance des algues. Mais la présence d'auxines dans les tissus même des algues restait à démontrer pour affirmer que les phytohormones avaient un rôle naturel dans la croissance des algues.

Depuis les travaux de H. G. Van der Weij (1933) [5], l'existence de substances de croissance chez les Algues a été confirmée par divers auteurs, mais ces facteurs actifs n'avaient pu, jusqu'à présent, être identifiés avec certitude. L'utilisation simultanée de procédés chromatographiques et de tests biochimiques permet donc aujourd'hui d'en préciser la nature.

Dès lors, comme cela a été démontré chez les végétaux supérieurs, on peut concevoir le tryptophane comme un précurseur auxinique que des processus biochimiques, *in vivo*, convertiraient en composé actif : l'A. I. A. Il semble ainsi s'affirmer que ce sont probablement les mêmes substances qui président à la croissance des algues et des végétaux supérieurs, sui-



RESULTATS DU TEST "MESOCOTYLE" SUR 150 mg. D'EXTRAIT LYOPHILISE

GAMME DE REFERENCE

vant des mécanismes identiques ou voisins. Ainsi, l'auxine prendrait vraiment un caractère d'universalité puisqu'elle réglerait les processus de croissance généraux des végétaux quel que soit le degré d'organisation de l'espèce considérée.

Par ailleurs, le test biologique révèle une concentration si élevée des substances de croissance, chez *Botryocladia*, qu'elle apparaît hors de proportion avec les besoins propres de l'Algue. Cette observation, à première vue surprenante, fera l'objet de développements ultérieurs.

(*) Séance du 18 janvier 1965.

(1) J. P. Nitsch, *a. Bull. Soc. Physiol. Vég.*, 6, n° 3, 1960, p. 137-146; *b. Bull. Soc. Bot. Fr.*, 107, nos 7-8, 1960.

(2) S. A. Gordon et R. P. Weber, *Plant Physiol.*, 26, 1951, p. 192-195.

(3) E. Stahl, *Dünnschicht Chromatographie*, Ein Laboratoriumhandbuch, Springer-Verlag, 1962.

(4) T. Yamaki et K. Nakamura, *Embryol. Sc. Papers Coll. Gen. Educ. Univ. Tokyo*, 2, 1952, p. 81-98.

(5) H. G. Van der Weij, *Proc. Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam*, 36, 1933. p. 759-760.

(*Laboratoire de Biologie végétale, Faculté des Sciences de Marseille.*)

ZOOLOGIE. — *Sur la présence de glandes neurendocrines rétrocérébrales chez les Protoures (Insectes Aptérygotes).* Note (*) de M. **Jean François**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les glandes endocrines rétrocérébrales des Protoures Acérentomidés ont été identifiées; ces Insectes Aptérygotes possèdent un *corpus cardiacum* et une paire de corps jugaux, homologues des *corpora allata*.

Nos connaissances sur le complexe neurendocrine rétrocébral des Protoures sont très incomplètes. Les auteurs ayant étudié les glandes rétrocérébrales des Insectes Aptérygotes, en particulier Cazal ([1]) et Hanström ([2]), ont laissé de côté l'étude de cet ordre. Seul Berlese ([3]) signale brièvement chez *Acerentomon maius* Berl. (sub nom. *doderoi* Silv.) l'existence d'une paire de glandes hypocérébrales qu'il donne comme représentant les *corpora allata*, sans en fournir la preuve formelle.

Nos recherches sur l'anatomie céphalique des Protoures nous ont permis de repérer les glandes rétrocérébrales de ces Insectes, et d'en préciser l'innervation. La présente Note, qui en donnera une description succincte, a été rédigée après l'étude des espèces suivantes : *Acerentomon affine* Wom., et *Acerella muscorum* (Ion.) Tux.

1. *Corpus cardiacum.* — Il correspond aux *corpora allata* pairs de Berlese ([3]). Le *corpus cardiacum* (*fig.* 1), impair, forme une glande ovoïde, d'une quinzaine de microns de longueur, située en arrière du plexus musculaire céphalique impair et au-dessous des lobes céphaliques. Elle est soit dorsale, soit le plus souvent latérale par rapport à l'œsophage. L'aorte, vue de façon nette par Aubertot ([4]), débouche au-dessus du *corpus cardiacum.* Cette glande est massive, dépourvue de lumière centrale. Elle est constituée par un amas de trois à quatre cellules sécrétrices possédant un gros noyau central peu chromophile et dépourvu de nucléole, entouré par un cytoplasme granuleux. La sécrétion se présente sous forme de très fins granules colorés en orange par le ponceau de xylidine.

Ce *corpus cardiacum* reçoit de la face ventrale du cerveau une paire de *nervi corporis cardiaci* (nerfs paracardiaques de Cazal) qui, plus en arrière, après avoir desservi la glande, forment les nerfs aortiques longeant le vaisseau dorsal dans sa portion céphalique et prothoracique. Les *nervi corporis cardiaci* à l'intérieur de la masse syncérébrale, après un chiasma, bifurquent en deux faisceaux, les nerfs cardiaques internes et externes (*nervi corporis cardiaci* I et II de Hanström); ces racines intracérébrales aboutissent à deux groupes de cellules sous-corticales, l'un antérieur, l'autre postérieur. Le nerf récurrent envoie d'autre part des fibres au *corpus cardiacum*, par l'intermédiaire d'un très court nerf cardio-sympathique. Notons que les Protoures, comme les Diploures, Thysanoures

Machilidés, etc., sont dépourvus de ganglion hypocérébral sur le trajet du nerf récurrent.

2. *Corpora allata.* — Les Acérentomidés possèdent un organe glandulaire situé au-dessus des muscles adducteurs antérieurs stipitaux de la maxille,

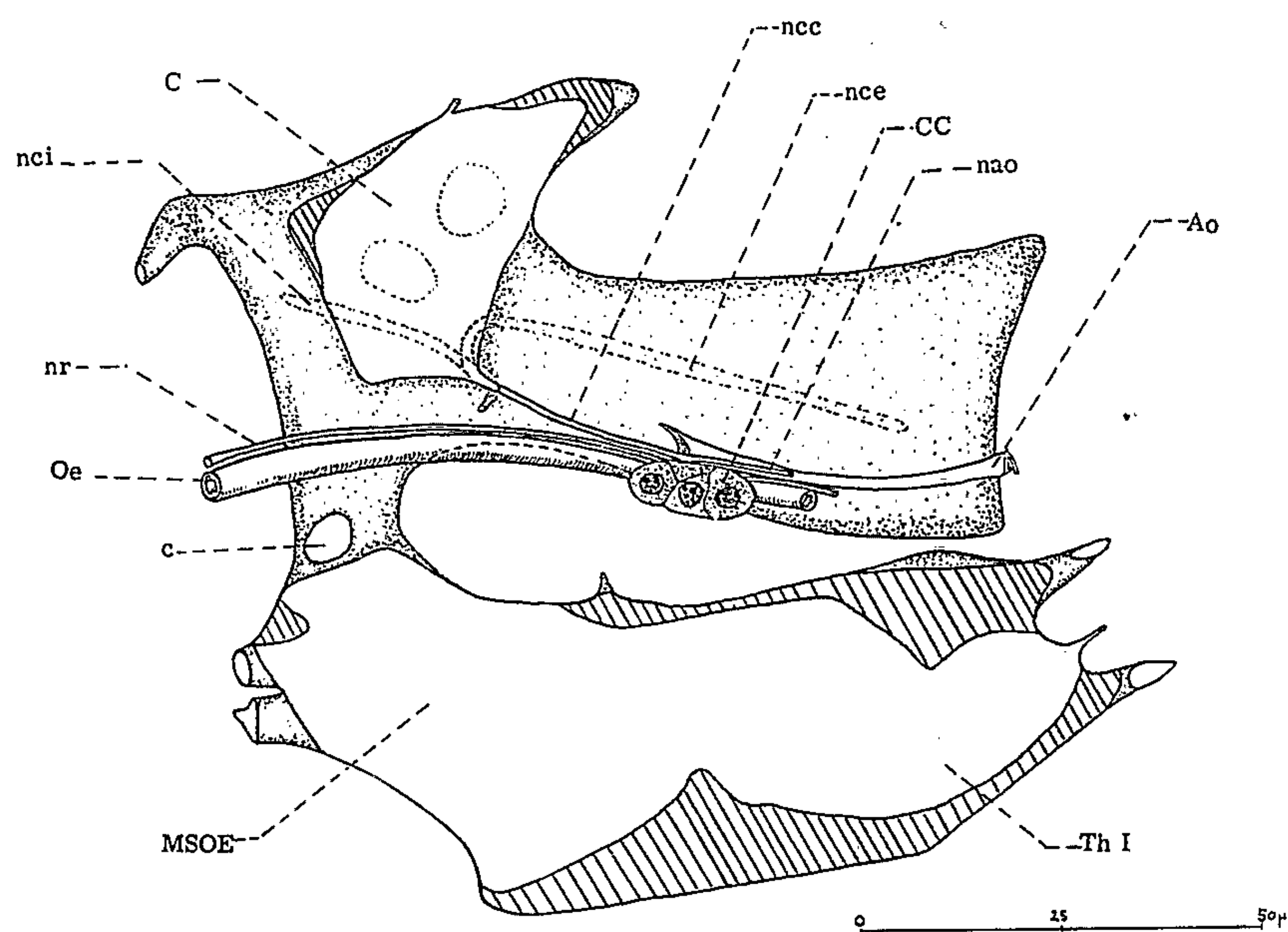


Fig. 1. — Vue en coupe parasagittale du système nerveux céphalique d'*Acerentomon affine* Wom., reconstitué à partir de coupes sériées.

Ao, aorte; *C*, cerveau; *c*, commissure tritocérébrale; *CC*, *corpus cardiacum*; *MSOE*, masse sous-œsophagienne; *nao*, nerf aortique; *ncc*, *nervus corporis cardiaci*; *nce*, nerf cardiaque externe; *nci*, nerf cardiaque interne; *nr*, nerf récurrent; *Oe*, œsophage; *Th I*, ganglion prothoracique.

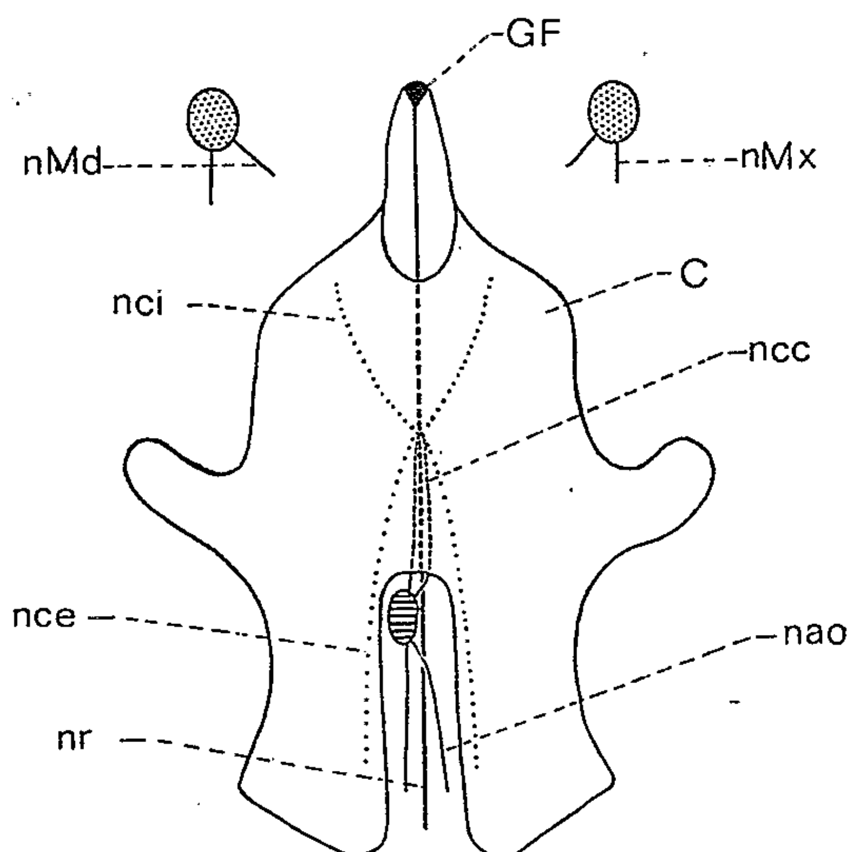


Fig. 2. — Schéma de l'innervation des glandes endocrines rétrocérébrales. Vue dorsale.

Hachuré horizontal, *corpus cardiacum*; pointillé, corps jugal; *GF*, ganglion frontal; *nMb*, nerf mandibulaire du corps jugal; *nMx*, innervation maxillaire du corps jugal; pour les autres abréviations se reporter à la figure 1.

et latéralement à l'extrémité distale de la glande maxillaire. Cet organe, non signalé jusqu'à présent, est formé par une cellule de grande taille, atteignant 6 à 8 μ de diamètre, entourée de quelques cellules gliales. Le noyau de la cellule sécrétrice est volumineux, pourvu d'un nucléole; il est entouré par un cytoplasme vacuolaire, les gouttelettes de sécrétion apparaissant colorées par le vert lumière.

L'innervation est mixte; elle provient d'une part d'une branche du nerf mandibulaire, d'autre part de plusieurs nerfs maxillaires dont on ne donnera pas le détail ici. Nous n'avons pas trouvé de fibres nerveuses reliant directement cette formation aux lobes céphaliques ou aux *corpora cardiaca*.

L'absence de canal vecteur, la position de ces organes entre maxille et mandibule, l'innervation participant des neuromères maxillaires et mandibulaires, permettent de leur donner le nom de corps jugaux. De telles formations glandulaires ont été décrites par Chaudonneret (5) chez les Thysanoures, par Cazal (1) et Bareth (6) chez les Diploures campodéidés.

Rappelons que l'homologie entre corps jugaux et *corpora allata* a été démontrée par Chaudonneret (7). Les Protoures ont donc conservé, avec les Thysanoures, les Éphémères et les Odonates, et sans doute les Diploures Campodéidés, des *corpora allata* ayant gardé une position embryonnaire.

(*) Séance du 8 février 1965.

(1) *Bull. biol. Fr. Belgique*, sup. 32, 1948, p. 127.
(2) *Ent. Med.*, 22, 1940, p. 485-531.
(3) *Redia*, 6, 1909, p. 1-182.
(4) *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 120.
(5) *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 292.
(6) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5982.
(7) *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 74, 1949, p. 164-167.

(Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences de Dijon.)

ZOOLOGIE. — *Sur l'homologie branchiale de l'arc mésocoracoïdien et les caractères primitifs et néoténiques d'un Poisson Isospondyle, le Gonorhynque.* Note (*) de Mlle **Yseult Le Danois**, présentée par M. Théodore Monod.

Dans le vaste ensemble polyphylétique qui constitue le groupe des Isospondyles, le Gonorhynque (*Gonorhynchus gonorhynchus* Linné, 1766) représente le stade ancestral d'une lignée. Ses caractères anatomiques, à la fois primitifs et larvaires, le définissent comme un genre néoténique.

Le système latéro-muqueux est en cours d'évolution : certains canaux, libres dans les tissus sous-cutanés, sont encore au début de leur processus ostéogénique (tel le canal supraorbitaire dans la région des os nasaux); les pores offrent la structure de longs tubules rigides qui, partis des canaux profonds, traversent les couches dermiques pour déboucher à l'extérieur.

Les éléments des grands muscles latéraux ne présentent exceptionnellement aucun chevauchement et gardent des positions parallèles sur toute la longueur du corps; tous prennent leur origine par une insertion

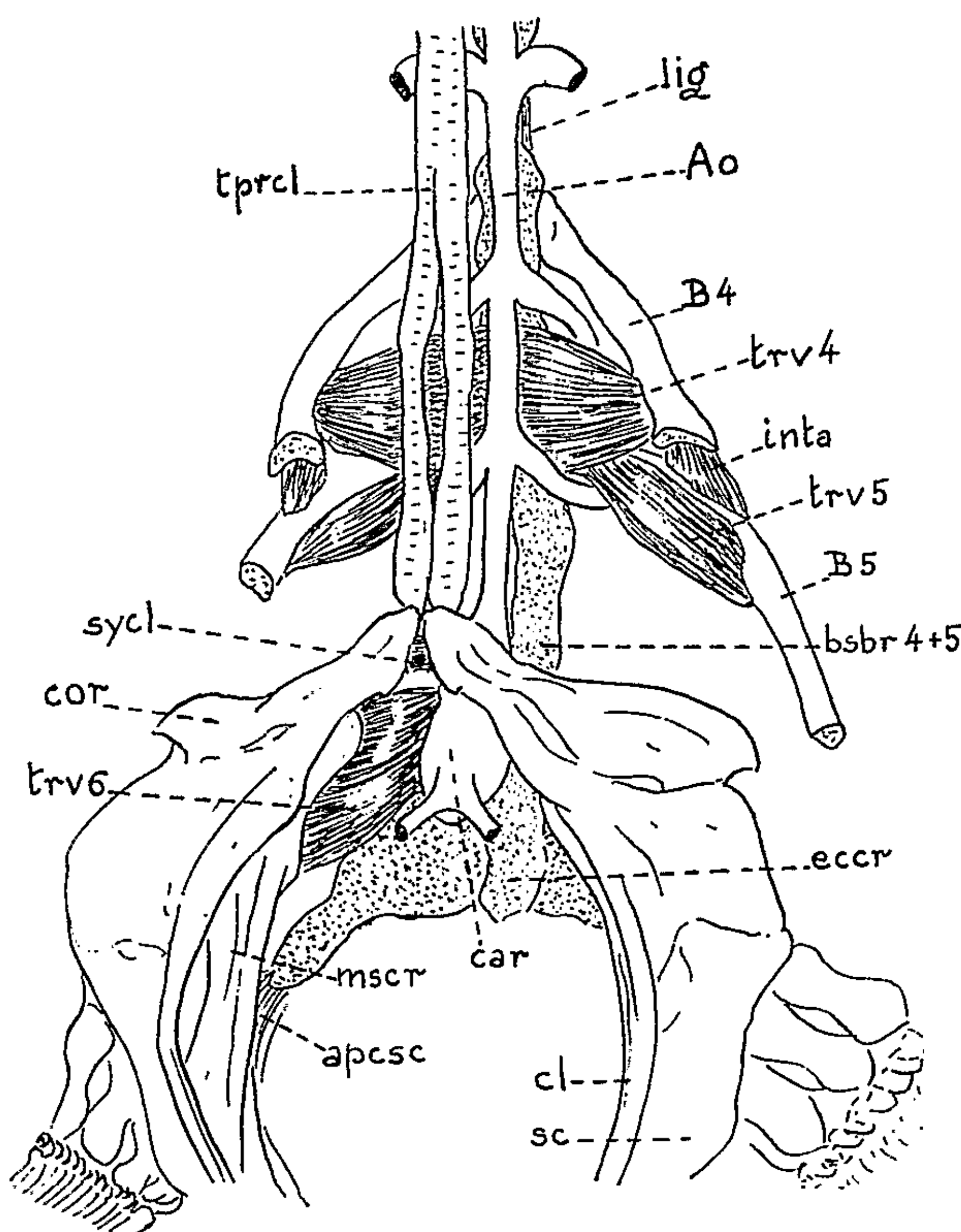


Fig. 1. — Face ventrale de la région branchio-scapulaire.
Ao, aorte; apcsc, aponévrose cardio-scapulaire; B 4, B 5, arcs branchiaux; bsbr, basibranchiaux; car, cœur; cl, cleithrum; cor, coracoïde; eccr, écusson cardio-coracoïde; inta, muscle interarchien; lig, ligament; mscr, mésocoracoïde; sc, scapulum; sycl, symphyse cleithrale; tprcl, tendon protracteur du cleithrum; trv, muscle transverse ventral.

céphalique; en particulier l'élément V 1 se fixe sur le basisphénoïde par un double tendon ossifié qui a souvent été défini comme « côtes crâniales ».

L'orifice buccal, placé sous le rostre en position catostomique, est ceinturé par quatre paires de cartilages labiaux et une frange garnie de papilles. Cet arc labial et le barbillon fouisseur relèvent de dispositions chondrostéennes.

Mais le caractère le plus remarquable de l'anatomie du Gonorhynque réside dans son extension branchiale. Th. Monod a montré que les arcs branchiaux s'unissent en ligne médiane pour former une véritable *chaîne copulaire*, que marquent la liaison du basibranchial 1 au basihyal et la

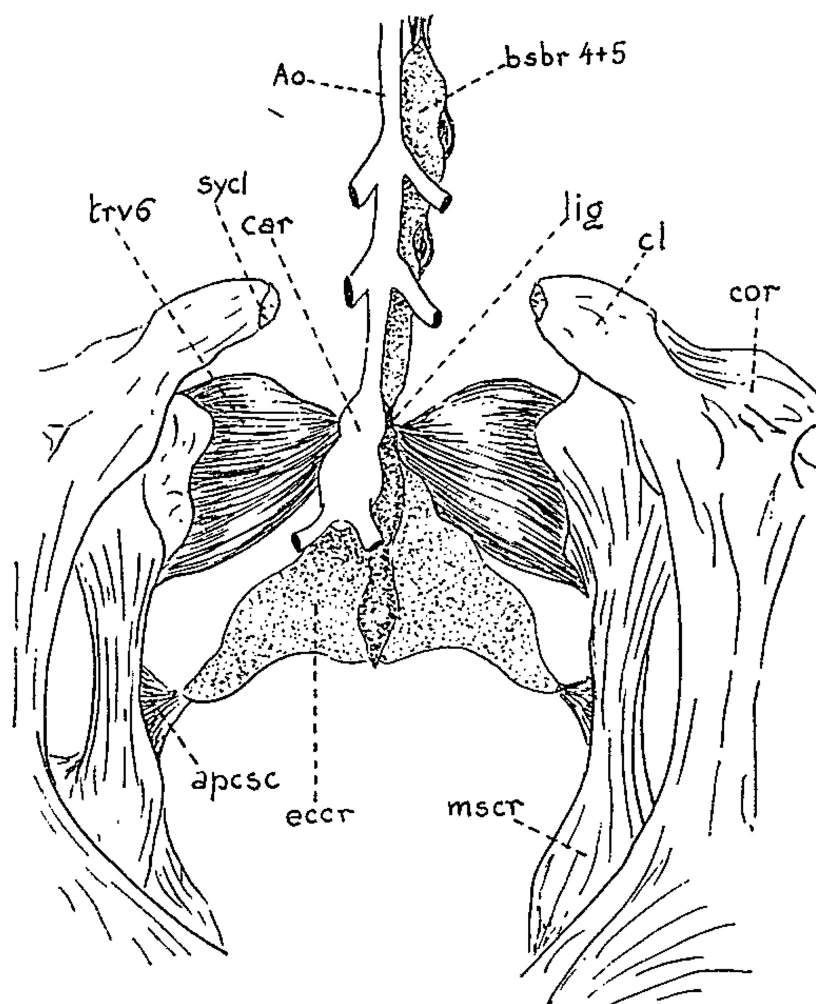


Fig. 2. — Idem; après écartement des cleithra.

soudure des basibranchiaux 2 et 3 et 4 et 5; elle se continue par un écusson cartilagineux, la *plaque cardio-coracoïde*, rattachée par un court ligament. L'aorte et la série des crosses aortiques s'allongent sur cette chaîne copulaire; le cœur repose sur la plaque cardio-coracoïde; au-dessus les deux cleithra se joignent en une symphyse. C'est la musculature qui marque toute l'importance morphologique de la plaque cardio-coracoïde. En effet, cet écusson est soutenu en avant par deux muscles qui continuent la série des transverses ventraux du système branchial et qui viennent s'insérer sur l'extrémité antérieure du mésocoracoïde; celui-ci est encore relié un peu en arrière aux ailes de l'écusson par de courts tendons aponévrétiques. Par cette liaison intime avec la plaque cardio-coracoïde, le mésocoracoïde apparaît donc comme l'homologue d'un sixième arc branchial.

Il semble que l'anatomie du Gonorhynque apporte un argument nouveau dans une discussion ancienne : on sait que Gegenbaur (1878) considérait

la ceinture scapulaire comme le dernier des arcs branchiaux; la grande objection formulée contre cette théorie reposait sur la position extérieure de la ceinture par rapport au cœlome, alors que les arcs branchiaux le bordaient intérieurement. Il apparaît qu'on a souvent donné à la ceinture scapulaire une unité qui lui fait réellement défaut. On a déjà distingué une ceinture primaire et une ceinture secondaire, cette dernière comprenant notamment les cleithra; l'arc mésocoracoïdien est en liaison avec la ceinture primaire, formée du scapulum et du coracoïde, mais par sa position au-dessous du cœur et sa liaison avec la chaîne copulaire, dont la plaque cardio-coracoïde représente l'élément ultime, il se rattache au système des arcs branchiaux. Le mésocoracoïde n'existe que dans les Poissons osseux primitifs, tels que les Isospondyles ou les Ostariophysaires; il faut défaut dans les types plus évolués; le scapulum et le coracoïde s'intègrent alors à la ceinture scapulaire secondaire en position extra-cœlomique et l'on ne trouve plus trace de l'homologie branchiale.

(*) Séance du 15 février 1965.

(Laboratoire des Pêches Outre-Mer, Muséum National d'Histoire Naturelle.)

ENTOMOLOGIE. — *Comportement de* Xyleborus saxeseni *Ratz.* [1] (*Coléoptère* Scolytidæ), *à l'égard de* Liquidambar orientalis *Mill.*, *essence typique de l'Asie Mineure* (*Turquie*). Note (*) de M. **Constantin Chararas**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Parmi les nombreuses espèces de *Scolytidæ* spécifiques des Conifères, celles qui s'attaquent en même temps aux feuillus sont d'une extrême rareté. A ce sujet, Balachowsky a pu écrire : « Il y a lieu de distinguer nettement la faune des Conifères, la plus riche en espèces, de celles des essences feuillues. Ces deux groupes de végétaux sont habités par des colonies très différentes et souvent même par des genres qui leur sont exclusifs, comme les *Ips*, *Orthotomicus*, *Pityokteines*, *Phlœosinus* qui vivent aux dépens des résineux » [(2), (3)].

Toutefois, on sait que *Xyleborus saxeseni* Ratz. est un Insecte très polyphage qui peut évoluer aussi bien sur des conifères (*Pinus*, *Larix*, *Cedrus*) que sur des essences feuillues (*Quercus*, *Acer*, *Betula*, *Alnus*, *Populus*, *Tilia* et divers arbres fruitiers); mais le comportement de cet Insecte à l'égard de *Liquidambar orientalis* n'a été jusqu'ici l'objet d'aucune étude.

Parmi les différentes espèces de *Liquidambar* (entre autres *L. formosana* Hance de Chine et de Formose, *L. styraciflua* L. de l'Est des États-Unis et *L. rosthornii* Diels de Chine), *L. orientalis* apparaît comme une essence propre à l'Asie Mineure, où il forme de vastes peuplements — environ 4000 ha — dans le Sud de la Turquie, notamment à Koÿcegiz, Mugla, Marmaris et Fethiye. *Liquidambar orientalis* offre cette particularité remarquable que ni l'écorce ni le bois ne possèdent de canaux résinifères; mais si l'on pratique une blessure de l'écorce, il se forme alors des canaux résinifères et du styrax liquide naturel apparaît dans l'aubier voisin, ce qui permet d'en déduire que la formation de ce liquide a une origine pathologique (Mœller). Le styrax se forme dans la partie vive du bois et un arbre de 130 à 150 ans peut donner 1200 à 1600 g de ce liquide connu depuis Hérodote et Théophraste, et encore utilisé en pharmacie de nos jours.

Nous sommes donc en présence d'une essence feuillue qui possède des propriétés tout à fait particulières, et le comportement de *Xyleborus saxeseni* Ratz. se trouve notablement influencé par les composés balsamiques de cette essence.

Nos recherches, qui ont porté sur toute une série d'arbres, font en effet apparaître des relations très précises entre l'insecte parasite et la plante-hôte, selon l'état physiologique de cette essence.

1er *cas* : Arbre sur pied, vigoureux (pression osmotique corticale : 13,6 atm), sans blessure et sans aucune sécrétion : Aucune attaque.

2e *cas* : Arbre sur pied, souffreteux, en voie de fanaison (pression osmotique : 16,2 atm), sans sécrétion : Faible attaque.

3e *cas* : Arbre coupé depuis 4 mois et ébranché, sans sécrétion, avec une pression osmotique de 4,8 atm au niveau de l'aubier (impossibilité

d'obtenir du liquide cortical), aubier encore en sève, avec 43 % d'humidité : Très fortes attaques avec une population parasite très dense.

4e *cas* : Arbre coupé depuis plus de 8 mois, sans sécrétion, avec écorce sèche : Biotope abandonné après attaque secondaire.

5e *cas* : Arbre sur pied, vigoureux, blessé, avec fortes sécrétions de styrax : Aucune attaque.

De ces différentes observations, il ressort essentiellement que :

— *Xyleborus saxeseni* Ratz. n'est attiré que par les arbres abattus mais encore en sève ou plus rarement par des sujets sur pied souffreteux; mais en aucun cas les Insectes ne peuvent s'installer si l'arbre présente des sécrétions balsamiques.

— Les sujets vigoureux blessés, en cours de sécrétion, se montrent doublement répulsifs à l'égard de *X. saxeseni* car les sécrétions balsamiques agissent, d'une part par voie physique, en étouffant les Insectes, et d'autre part, par voie chimique en exerçant un stimulus négatif.

— La pénétration d'un insecte (larve ou adulte) dans une blessure en cours de sécrétion, de juin à août, est toujours fatale pour *Xyleborus*.

— Des échantillons de *Quercus* et de *Pinus sylvestris* choisis au stade d'attractivité optimale et badigeonnés avec du liquide balsamique (styrax) provenant de *Liquidambar* deviennent nettement répulsifs même si le styrax est utilisé à la concentration infime de 0,05 ‰, et cette répulsivité persiste jusqu'à l'évaporation quasi totale du produit. Cette évaporation a été contrôlée par chromatographie en phase gazeuse, à l'aide d'une osmopile permettant la détection directe sur l'arbre des exhalaisons balsamiques.

— Si l'on dissout complètement les sécrétions de styrax, *Xyleborus* peut s'installer et pratiquer des morsures de nutrition; mais l'existence d'exhalaisons infimes (correspondant à des oscillations de l'osmopile de l'ordre de 7 à 8 μA) ne gênent pas la formation des galeries sur des échantillons ne présentant aucune sécrétion active. Par contre, des sécrétions même très faibles rendent immédiatement l'arbre nettement répulsif.

En étudiant l'action du styrax sur *Xyleborus saxeseni*, nous avons constaté qu'à forte concentration ce produit agit non seulement comme répulsif mais également comme toxique. Si on laisse évaporer 8 g de styrax dans une cage d'élevage cylindrique soigneusement fermée d'un volume de 20 347 cm^3, les Insectes placés dans cette atmosphère présentent des troubles caractéristiques :

a. 1re phase : agitation des antennes et des pattes;

b. 2e phase : forte excitation et activité intense mais désordonnée;

c. 3e phase : mouvements désordonnés avec perte d'équilibre;

d. 4e phase : ralentissement des mouvements et mort.

La résistance des Insectes en expérience varie selon la concentration des vapeurs et la température; avec 8 g de styrax évaporé et une tempé-

rature de 37°C, nous avons enregistré une mortalité de 100 % en 48 h. La même action nocive a été observée chez divers autres *Scolytidæ*, aussi bien avec du styrax qu'avec les principaux constituants terpéniques, α et β-pinène, Δ3-carène, phellandrène, limonène et dipentène à concentration élevée (1 cm^3 pour 312 cm^3). De telles concentrations ne se rencontrent dans aucun biotope, surtout à l'état de vapeurs, car l'osmopile nous montre qu'à l'état naturel, les exhalaisons terpéniques restent toujours très faibles par rapport aux corps purs qui se trouvent à l'état liquide et soumis à de fortes températures.

— Les *Scolytidæ* spécifiques des Conifères (*Pityokteines curvidens* Germ. et *Xyloterus lineatus* Ol.) prélevés sur *Abies bornmülleriana* Mattfeld des environs de Bulu (Turquie) n'ont jamais pu s'installer sur des échantillons de *Liquidambar orientalis* Mill.

En résumé, *Xyleborus saxeseni* Ratz. peut s'installer occasionnellement sur *Liquidambar orientalis* lorsqu'il s'agit de sujets très affaiblis, mais il se rencontre surtout sur des troncs coupés encore en sève; par contre, il évite soigneusement les arbres blessés présentant des sécrétions pathologiques : le styrax ne joue donc aucun rôle attractif.

(*) Séance du 8 février 1965.

(1) Nous devons cette détermination à M. le Professeur Balachowsky.

(2) A. Balachowsky, *Faune de France : Coléoptères Scolytidæ*, Lechevalier, Paris, 1949.

(3) C. Chararas, *Étude biologique des Scolytides des Conifères*, Lechevalier, Paris, 1962.

(*Laboratoire de Zoologie de l'Institut National Agronomique, 16, rue Claude-Bernard, Paris, 5e.*)

CYTOLOGIE. — *Inhibition de la division cellulaire de l'Amibe protée (Chaos diffluens) par les dérivés du vanadium.* Note (*) de Mme **Lucienne Renaud**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les dérivés du vanadium pentavalent, comme ceux du molybdène pentavalent, inhibent la division cellulaire de l'Amibe protée. Un dérivé tétravalent, le sulfate de vanadyle, n'a pas d'effet inhibiteur.

L'inhibition de la division cellulaire a été obtenue avec le molybdène pentavalent, chez *Chaos diffluens* [1]. Le rôle inhibiteur du vanadium ayant été signalé par Roffo et Calcagno [2], nous avons remarqué que les dérivés utilisés par ces auteurs se trouvaient être aussi pentavalents. Il nous a donc semblé souhaitable de comparer les effets produits sur un même matériel par les dérivés pentavalents du molybdène et du vanadium; et aussi d'étudier l'action d'un sel dans lequel le vanadium aurait une autre valence.

Nous avons été ainsi amenée à étudier, sur *Chaos diffluens*, l'action du métavanadate de sodium ($NaVO_3$) et du sulfate de vanadyle ($VOSO_4$), dans lesquels le vanadium possède respectivement les valences 5 et 4. Nous avons utilisé une série de solutions aqueuses de ces sels, dont les concentrations en vanadium étaient voisines des concentrations en molybdène (5 +) des « bleus de molybdène » précédemment employés [1]. Ces solutions ont été, pour chaque expérience, étendues d'un volume égal d'eau distillée additionnée de quelques gouttes d'un milieu de culture riche en *Colpidium colpoda*. Les concentrations des solutions vanadiques indiquées ici sont les concentrations réelles, après cette dilution. Les solutions témoins, exemptes de vanadium, sont composées d'eau distillée et du milieu contenant les *Colpidium*.

Les Amibes utilisées ont été maintenues à une température constante de 20°C, avant et pendant les expériences; et elles ont été nourries très régulièrement. Des essais préliminaires nous ont, en effet, montré que les Amibes soumises à l'action de ces dérivés vanadiques sont plus sensibles que les témoins aux mauvaises conditions physiques; et s'enkystent facilement. Pour chacune des solutions nous avons préparé six milieux identiques et avons placé une Amibe dans chacun d'eux.

Résultats des expériences. — 1° *Solution de* $NaVO_3$: 0,0025 M (S_1). — Les Amibes perdent en quelques heures leur aspect initial détendu, gardant une forme irrégulière, mais plus ramassée et sans pseudopodes. Puis elles s'enkystent en 2 à 3 jours et meurent entre 7 et 10 jours, si on les maintient dans la solution. Remises dans leur milieu normal au bout de 48 h, les Amibes d'une deuxième série ont été observées pendant 15 jours, sans montrer de division, mais également sans jamais reprendre leur aspect initial.

La concentration de cette solution est donc trop forte.

2° *Solutions de* $NaVO_3$: 0,0012 M (S_2) *et* 0,0006 M (S_1). — Les Amibes placées dans ces deux solutions ont été observées pendant 15 jours. Elles ont, comparées aux témoins, toujours conservé leur aspect normal, mais n'ont présenté aucune division, alors que les témoins se sont tous divisés entre 3 et 4 jours; et que chacun d'entre eux avait engendré plus de 20 descendants, au bout de deux semaines d'observation. Ces résultats ont été confirmés par deux séries complémentaires d'expériences. Il semble donc que le métavanadate, aux concentrations comprises entre 0,0006 M et 0,0012 M soit un bon inhibiteur de la division cellulaire, chez *Chaos diffluens*.

3° *Solutions de* $NaVO_3$: 0,0003 M (S_4) *et* 0,0001 M (S_5). — Parmi les six Amibes placées dans la solution S_4 et observées pendant 15 jours, deux ont présenté une division au bout de 10 à 12 jours. Cette solution a donc une concentration trop faible pour être inhibitrice.

Les Amibes placées dans la solution S_5 se sont toutes divisées au bout de 5 à 8 jours, suivant les individus, alors que les témoins présentaient cette même division entre 3 et 4 jours. De plus les deux individus qui avaient subi leur première division au bout de 5 jours n'étaient au 12e jour qu'au nombre de 6 et 7, alors que les témoins avaient tous environ 20 descendants.

La gamme des concentrations de 0,0001 M à 0,0003 M permet donc, sans stopper la division cellulaire, d'en retarder le rythme. Dans les expériences effectuées avec les solutions S_1 et S_2 les *Colpidium* servant de nourriture aux Amibes s'enkystaient rapidement. Il s'est donc avéré nécessaire de les renouveler périodiquement, par une addition de quelques gouttes de leur milieu de culture, additionnées au dernier moment d'un volume égal de solution S_1 ou S_2, de manière à conserver la concentration initiale du milieu en métavanadate.

4° *Solution de* $VOSO_4$: 0,0012 M. — Le sulfate de vanadyle, dans lequel le vanadium est tétravalent, est peu stable en solution. Il s'oxyde rapidement en quelques jours; le vanadium devient ainsi pentavalent, puis finit par donner des anions polycondensés. La coloration des solutions, de bleu très pâle à l'origine, vire peu à peu jusqu'au jaune vif.

Nous avons fait une série d'expériences dès la dissolution de $VOSO_4$. Dans cette solution le vanadium était donc tétravalent au départ. Sur une série de six Amibes, cinq présentaient une première division, au bout de 3 jours, comme tous les témoins. Au bout de 8 jours la sixième n'était toujours pas divisée, alors que parmi les cinq précédentes, deux avaient chacune trois descendants (un des individus fils ayant subi une deuxième division) et chacune des trois autres n'en avait toujours que deux, les individus fils ne s'étant pas redivisés. Observées pendant 15 jours, aucune autre division ne fut remarquée. Les témoins au bout de ce temps étaient si nombreux, qu'il n'était guère possible de les compter avec exactitude.

Il semblerait donc, d'après ces résultats, que le vanadium (4+) n'ait aucune action sur la division, puisque cinq Amibes sur six placées dans la solution fraîche de $VOSO_4$ se sont divisées en même temps que les témoins. Mais, au bout de quelques jours, le vanadium s'oxyde et acquiert une valence supplémentaire. La proportion en vanadium (5+) augmente ainsi peu à peu dans la solution; et il semblerait qu'au bout de 8 jours elle soit suffisante pour stopper la division, puisqu'il n'y a que deux Amibes sur 11 qui puissent présenter une deuxième division.

Deux séries d'expériences complémentaires ont pu confirmer ces résultats. Dans la première série les Amibes ont été placées dans cette même solution 5 jours après sa préparation. Observées pendant une vingtaine de jours, aucune division n'a été remarquée. Cependant au bout de 10 à 12 jours elles ont perdu leur aspect initial arborescent, pour prendre une forme plus ramassée et, aux environs de 15 jours, elles se sont enkystées. Dans la deuxième série d'expériences cette même solution, mais alors vieille de 10 jours et de couleur jaune a été utilisée. Observées au bout de 24 h, les Amibes présentaient toutes un aspect contracté et 2 jours plus tard, elles étaient toutes enkystées.

La solution vieille de 5 jours, contenant une proportion importante de vanadium (5+), agit donc comme le métavanadate et stoppe la division cellulaire. Les jours suivants le vanadium donne des produits de condensation. Il semble qu'alors il soit toxique, puisque la solution vieille de 5 jours enkyste les Amibes en 15 jours, et que la solution vieille de 10 jours arrive au même résultat en 3 jours. Il faut noter que les durées précisées ne sont valables que pour ce lot d'expériences : en effet, la vitesse d'oxydation de $VOSO_4$ varie avec la température et avec le pH.

Conclusion. — C'est seulement à l'état pentavalent que le vanadium, comme le molybdène, inhibe la division cellulaire de *Chaos diffluens*. Les concentrations efficaces de $NaVO_3$ sont comprises entre 0,0006 M et 0,0012 M. A des concentrations plus faibles, de 0,0001 M à 0,0003 M, il retarde cette division. Le vanadium tétravalent du sulfate de vanadyle, comme le molybdène hexavalent des bleus de molybdène, n'a aucun effet sur la division cellulaire. Les produits polycondensés du vanadium sont toxiques.

Le mécanisme de l'intervention spécifique du vanadium et du molybdène pentavalents pourrait être lié à la formation de sels complexes avec les bases hétérocycliques, qui entrent dans la composition des acides nucléiques.

(*) Séance du 15 février 1965.

(1) L. et P. Renaud, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3778.
(2) A. H. Roffo et O. Calcagno, *Ann. Physiol. Physicochim. Biol.*, 7, 1931, p. 649.

(*Faculté des Sciences, Laboratoire de Biologie animale du C. P. E. M., Section A, 12, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Féminisation de l'embryon mâle de Lézard vivipare* (Lacerta vivipara *Jacquin*) *par des gonadostimulines hypophysaires*. Note (*) de M. **Jean-Pierre Dufaure**, présentée par M. Étienne Wolff.

Des gonadostimulines hypophysaires, injectées aux embryons du Lézard vivipare, déterminent différents degrés d'intersexualité dans les gonades mâles : la féminisation plus ou moins complète est marquée par la stimulation d'un cortex ovarien, plus ou moins épais, selon que l'intervention a été plus ou moins précoce, et par la formation d'une médullaire de type femelle. Ces transformations des gonades s'accompagnent de l'édification de canaux de Müller complets. Aucune transformation de ce genre n'a encore été provoquée chez le Lézard vivipare par des hormones stéroïdes de synthèse.

Les recherches que nous poursuivons sur l'organogenèse sexuelle d'un Reptile, le Lézard vivipare, nous ont conduit à étudier chez cette espèce les effets des hormones génitales de synthèse sur la différenciation sexuelle. Depuis 1961 nous avons administré à plusieurs centaines d'embryons, des œstrogènes, des androgènes ainsi qu'un mélange androgène-œstrogène. Ces expériences, dont les résultats complets seront publiés ultérieurement, ont apporté peu de renseignements, car, si elles ont permis de comprendre le mécanisme de la différenciation des tubercules génitaux (1), les effets observés sur les canaux de Müller et sur les gonades, nuls ou aberrants, sont délicats à interpréter. Les stéroïdes n'ont sur les gonades qu'un effet inhibiteur; aucune stimulation d'un territoire hétérosexuel n'a encore été observée. Les œstrogènes ne provoquent pas l'édification de canaux de Müller complets chez le mâle, mais au contraire une prolifération atypique chez la plupart des femelles [(2), (3)]. L'administration d'androgènes n'entraîne chez la femelle ni l'agénésie ni la régression des canaux de Müller (4). Certains de ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus récemment par A. Raynaud chez l'embryon d'Orvet [(5), (6)]. Au contraire, l'administration de gonadostimulines hypophysaires (7) a permis d'observer des déviations nettes de la différenciation sexuelle des embryons mâles : des canaux de Müller complets s'édifient, les gonades présentent des structures hétérosexuelles. Cependant les tubercules génitaux ayant continué leur évolution dans le sens mâle, il eût été prématuré de conclure à un effet féminisant. Pour continuer les recherches dans ce sens, il nous a paru nécessaire de reprendre ces expériences en utilisant des doses d'hormone plus fortes.

Protocole expérimental. — Les gonadostimulines (gonadormone Byla) sont administrées suivant le mode précédemment décrit (7) à des embryons dont le degré de développement va du stade 29 au stade 32 (8). La seule modification apportée dans cette série expérimentale est une augmentation moyenne des doses fournies : elles vont de 2 à 4 U. S.

Tous les embryons traités sont disséqués à partir du stade 38, puis fixés et étudiés par les méthodes histologiques.

Résultats. — Dans ces nouvelles expériences, les différents constituants de l'appareil génital sont plus ou moins profondément modifiés chez tous les individus de sexe mâle (*fig.* 1 et 2).

a. Gonades. — Trois degrés d'intersexualité ont été reconnus; ils paraissent dépendre du stade auquel l'intervention a été effectuée.

Chez les individus traités au stade 32, les modifications sont peu importantes bien qu'un cortex continu recouvre les testicules (*fig.* 3). La médullaire, dense, de nature épithéliale occupe tout le volume disponible; elle est riche en cellules germinales; son organisation est assez atypique mais on reconnaît nettement quelques cordons testiculaires. Le cortex, peu épais, atteint son plus grand développement à la surface ventrale de la gonade (au pôle opposé à celui du hile ou mésorchium).

Chez les individus traités au stade 31-32, on reconnaît dans la gonade deux régions parfois séparées par un léger étranglement : l'une, ventrale, de structure nettement intersexuée; l'autre, dorsale, plutôt mâle (*fig.* 4). La région dorsale qui est la plus large, est recouverte par une assise de cellules aplaties. Un noyau médullaire, épithélial, de structure mâle, occupe le centre de la glande; il est entouré par une zone mésenchymateuse souvent riche en vaisseaux. La région ventrale, plus étroite, présente un cortex continu mais d'épaisseur variable. Dans la médullaire se mêlent des éléments de type mâle et des amas épithéliaux denses de cellules, à noyaux plus petits et plus chromophiles, qui paraissent différentes des cellules précédentes; il semble s'agir d'un tissu néoformé : nous l'appellerons médullaire de type femelle.

Explication des Figures.

Fig. 1. — Embryon mâle normal au stade 38. Remarquer l'absence complète de canaux de Müller et la taille importante des tubercules génitaux.

Fig. 2. — Embryon mâle traité par les gonadostimulines. Stade 38-39. Les canaux de Müller (c. m.) sont complets jusqu'au cloaque. La taille des tubercules génitaux (t. g.) est très réduite.

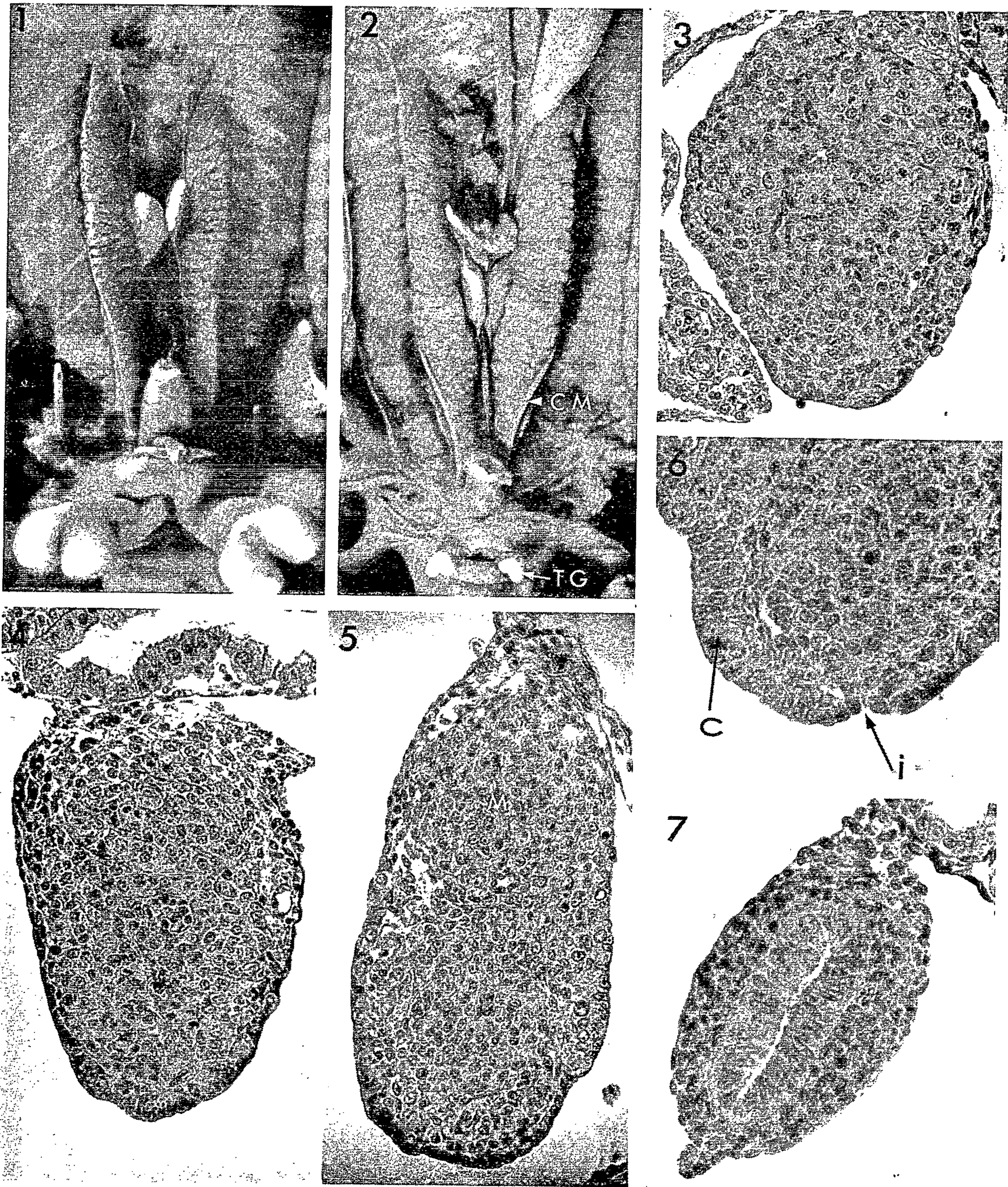
Fig. 3. — Coupe transversale dans la gonade d'un individu traité au stade 32. La médullaire est massive. Un cortex unicellulaire recouvre le testicule ventralement et sur le côté gauche (G × 300).

Fig. 4. — Coupe transversale dans la gonade d'un individu traité au stade 31-32 (G × 300).

Fig. 5. — Coupe transversale d'une gonade intersexuée (individu traité au stade 29-30). On reconnaît deux épaississements latéraux du cortex. La médullaire de type mâle (m.) paraît surtout localisée dans la région dorsale (G × 300).

Fig. 6. — Coupe transversale dans une gonade intersexuée (individu traité au stade 30). Remarquer l'épaississement cortical du côté gauche (c.) et la zone d'invagination (i.) (G × 470).

Fig. 7. — Coupe transversale dans un canal de Müller chez un individu intersexué (G × 470).


1
2
CM
TG
3
6
c
i
5
M
7

Les transformations les plus importantes sont observées chez les individus traités aux stades 29 et 30 (*fig.* 5 et 6). Elles sont du même ordre que dans le cas précédent mais la féminisation est plus poussée : les territoires femelles (médullaire de type femelle et cortex) sont plus développés et notamment plus étendus en direction dorsale. La gonade est ainsi presque entièrement féminisée. L'édification du tissu médullaire de type femelle pourrait être liée au développement d'invaginations corticales (*fig.* 6), mais il semble qu'il y ait aussi un essaimage diffus à partir de zones corticales non invaginées. Comme dans un ovaire, le cortex forme deux épaississements latéraux séparés par une bande ventrale de tissu cortical plus mince. Ce cortex est moins épais que chez une femelle normale.

Aucune transformation n'a été observée dans les ovaires des femelles traitées dont le nombre correspond par ailleurs à une proportion sexuelle normale. Les gonades décrites ci-dessus sont des testicules féminisés.

b. Canaux de Müller. — L'édification de canaux de Müller complets a été régulièrement obtenue chez les mâles génétiques (10 cas sur 11 observés). Ces formations, développées sans interruption depuis l'ostium jusqu'au cloaque, sont plus ou moins différenciées suivant les cas, sans qu'il soit possible de tirer de ces variations des conclusions significatives. Nous entendons par état de différenciation, le diamètre du conduit épithélial, le diamètre de la lumière centrale et l'épaisseur des assises conjonctivo-musculaires qui entourent le canal ou le cordon. Au stade 39-40, près du terme, les canaux de Müller peuvent être aussi bien différenciés que chez une femelle normale de même âge (*fig.* 7).

c. Tubercules génitaux. — Des tubercules génitaux se sont édifiés chez tous les embryons traités mais leurs dimensions sont très inférieures à celles d'un organe mâle normal. Des variations individuelles assez importantes ont été constatées. Dans les cas extrêmes, les tubercules, très réduits, ont une taille à peine supérieure à ceux d'une femelle normale à un stade correspondant mais présentent à leur extrémité un petit gland bilobé (*fig.* 2). Ces faits doivent pouvoir s'expliquer, suivant les hypothèses que nous avons formulées, par une intervention plus ou moins tardive d'hormones œstrogènes sécrétées par les gonades ([9]).

Discussion et conclusion. — Les gonadostimulines utilisées dans ces expériences ont un effet féminisant sur les gonades, les canaux de Müller et les tubercules génitaux de l'embryon mâle de Lézard vivipare. Cet effet augmente avec les doses administrées et il est d'autant plus accentué que les individus sont traités à un stade plus jeune.

Ces résultats ne sont pas isolés mais font suite à différentes observations. Dantchakoff ([10]) obtient une féminisation plus complète de la gonade embryonnaire d'un Lézard en associant à un œstrogène une hormone gonadotrope. Stephan ([11]) montre que l'administration d'une gonado-

trophine chorionique induit la féminisation de mâles immatures chez la Tortue *Emys leprosa*. Des résultats plus nets encore sont notés par Burgos et Pisano chez les Batraciens [(12), (13)] : ils ont obtenu avec la fraction F. S. H. d'un extrait hypophysaire la masculinisation complète d'un lot de têtards de l'espèce *Bufo arenarum* et avec la fraction L. H., la féminisation complète.

De telles déviations qui ont conduit à une inversion presque complète du phénotype sexuel de l'embryon de Lézard vivipare n'avaient pu être obtenues avec les différents stéroïdes de synthèse éprouvés. Ces nouvelles expériences démontrent qu'il n'existe pas au niveau des différents territoires sexuels une détermination génétique si forte qu'elle ne puisse être levée par la voie expérimentale.

(*) Séance du 15 février 1965.

(1) J. P. DUFAURE, *C. R. Soc. Biol.*, 158, 1964, p. 521.
(2) J. P. DUFAURE, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3261.
(3) J. P. DUFAURE, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 711.

(4) De fortes doses d'hormone mâle, mais également d'hormone femelle, injectées très tôt, provoquent des agénésies probablement dues à une action toxique, extra-physiologique. Comme dans les cas rapportés par Gruenwald (*Anat. Rec.*, 81, 1941, p. 1) elles sont liées à des malformations de l'appareil urinaire.

(5) A. RAYNAUD, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3628.
(6) A. RAYNAUD, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4134.
(7) J. P. DUFAURE, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3758.
(8) J. P. DUFAURE et J. HUBERT, *Arch. Anat. micr. et Morph. exp.*, 50, 1961, p. 309.
(9) J. P. DUFAURE, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3075.
(10) V. DANTCHAKOFF, *C. R. Soc. Biol.*, 130, 1939, p. 248.
(11) Y. STEPHAN, *Bull. biol. Fr. et Belg.*, 97, 1963, p. 363.
(12) M. H. BURGOS et A. PISANO, *C. R. Soc. Biol.*, 153, 1958, p. 488.
(13) M. H. BURGOS et A. PISANO, *Arch. zool. ital.*, 47, 1962, p. 177.

(*Laboratoire de Biologie animale,*
Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.

PHYSIOLOGIE. — *Influence de la contraction histaminique sur les mouvements du calcium de l'iléon de Cobaye* in vitro. Note (*) de M. **Claude Carron**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Un accroissement des mouvements du calcium semble être associé à la contraction, car une augmentation de l'efflux de cet élément à partir de l'iléon isolé de Cobaye, sous l'influence de l'histamine, ne peut être mise en évidence que lorsque cette substance provoque une contraction, c'est-à-dire lorsque le milieu de survie contient du calcium. Par contre, l'influx du calcium et sa concentration dans l'organe ne sont pas modifiés par la contraction.

Les contractions histaminiques de l'iléon isolé de Cobaye sont totalement inhibées dans un milieu sans calcium et leur amplitude croît avec la concentration de cet élément, tout au moins dans certaines limites (Valette et Carron) ([1]). En raison de cette relation, nous avons été amené à penser, comme l'ont fait certains auteurs [Durbin et Jenkinson ([2]), Sperelakis ([3]), Clegg, Hopkinson et Pickles ([4])], que les échanges de calcium entre le muscle lisse isolé et le milieu de survie sont accélérés au moment de la contraction.

Nous avons précisé dans une Note précédente [Valette, Cohen et Carron ([5])] l'influence de la température, de l'aération et de la composition calcique d'un milieu de survie sur la sortie du calcium de l'iléon et nous allons étudier maintenant les effets de l'histamine sur cet efflux et sur l'influx, à l'aide de ^{45}Ca.

Technique. — *Efflux.* — Des cobayes mâles de 250 ± 20 g, mis à jeun depuis 12 h, reçoivent, 5 h avant l'essai, 40 µCi de $^{45}CaCl_2$ par voie intra-péritonéale. Après ce délai, nécessaire pour que se réalise l'équilibre entre le traceur et les diverses fractions calciques de l'organisme [Stoclet ([6])], l'animal est sacrifié. L'iléon est prélevé, divisé en trois fragments dont deux serviront au dosage du calcium (d'après Gauthier et Pignard) ([7]) et à la mesure de la radioactivité après minéralisation par le mélange nitro-perchlorique et isolement du calcium sous forme d'oxalate.

Le troisième fragment d'intestin est éversé et monté de façon à pouvoir être perfusé par sa lumière, donc du côté séreux, au moyen d'une solution physiologique contenant ou non du calcium (0,9 mM/l), aérée et maintenue à 37°C. L'intestin ainsi préparé est installé dans une cuve à organe isolé contenant du liquide de Tyrode aéré, à 37°C. Un cathéter est prévu pour l'introduction de l'histamine au niveau de l'iléon.

La perfusion est maintenue au débit aussi constant que possible de 1 ml/mn et le liquide recueilli dans des tubes qui sont changés toutes les 3 mn. Après le troisième prélèvement, on introduit dans le liquide de perfusion 1 ou 10 µg d'histamine et l'on poursuit l'expérience pendant 21 mn. L'organe est alors minéralisé en vue de la détermination du taux de calcium et de la radioactivité.

Influx. — L'iléon prélevé sur des cobayes mâles de 250 ± 20 g, à jeun depuis 12 h, est divisé en fragments qui sont plongés dans 10 ml d'un liquide de Tyrode normal ou sans calcium, aéré, à 37°C. Après 15 mn, on ajoute aux bains 5 μCi de ^{45}Ca et, simultanément, à la moitié des échantillons, 1 μg d'histamine; 2 mn plus tard, les fragments d'intestin sont retirés des milieux d'incubation, afin de mesurer la concentration calcique et la radioactivité. Une variante de cette méthode consiste à faire des affusions de 0,5 μg d'histamine toutes les 2 mn pendant 30 mn.

Résultats. — En l'absence de calcium dans le liquide de perfusion, l'efflux du ^{45}Ca n'est pas modifié par l'addition de 10 μg de bichlorhydrate

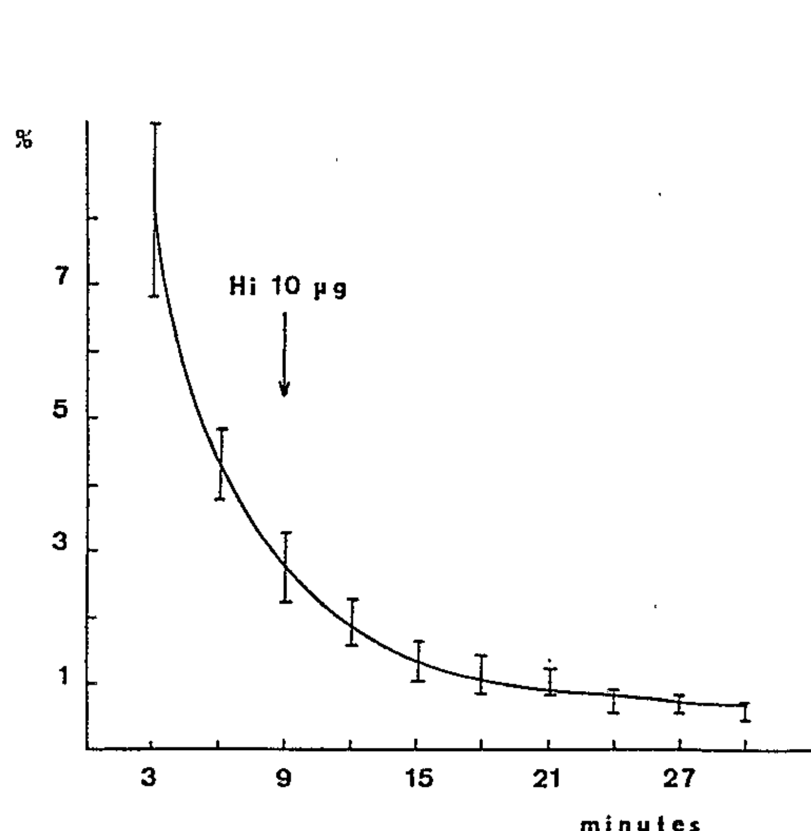


Fig. 1.

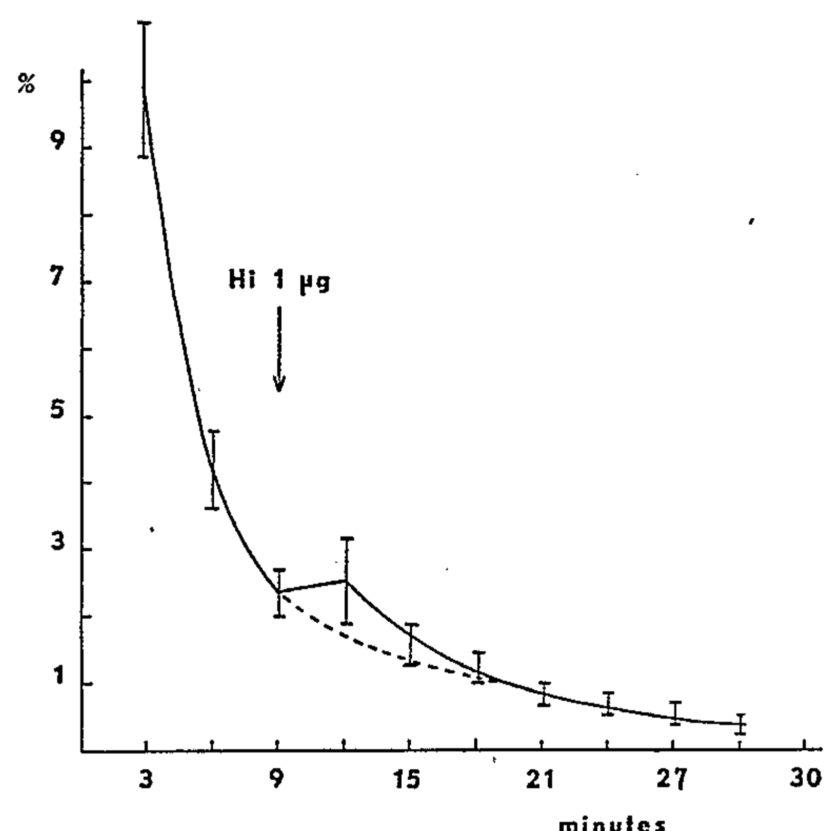


Fig. 2.

Fig. 1. — Influence de 10 μg d'histamine sur la radioactivité éluée de l'iléon isolé de Cobaye, exprimée en pourcentage de la radioactivité initiale de l'intestin, lorsque l'organe est perfusé par une solution sans calcium.

Fig. 2. — Influence de 1 μg d'histamine sur la radioactivité éluée de l'iléon isolé de Cobaye, exprimée en pourcentage de la radioactivité initiale de l'intestin, lorsque l'organe est perfusé par une solution normale (0,9 mM/l de $CaCl_2$).

d'histamine, ainsi que le montre la figure 1 qui représente les variations, en fonction du temps, de la radioactivité éluée, exprimée en pourcentage de la radioactivité initiale de l'intestin.

Lorsque la perfusion est faite par un liquide de Tyrode à concentration calcique normale, l'affusion d'histamine, à la dose de 1 et 10 μg, provoque une augmentation nette de l'efflux, illustrée respectivement par les figures 2 et 3.

Le taux de calcium de l'iléon n'est pas modifié par la contraction histaminique. Il est, en effet, de 81,3 ± 8 μg/g après action de l'agent contracturant, alors que la valeur moyenne, sur de nombreux témoins, est de 80 μg/g.

Si la sortie du calcium est augmentée au moment de la contraction et que, parallèlement, la concentration calcique de l'organe reste constante, il est logique de penser que l'entrée du calcium est également augmentée. Cependant, les expériences que nous avons réalisées en provoquant une contraction par 1 μg d'histamine ou une série de contractions par 0,5 μg de cette substance toutes les 2 mn pendant 30 mn, ne nous ont pas permis de mettre en évidence une augmentation significative de l'influx.

Discussion. — Ces résultats prouvent que la sortie du calcium de l'iléon isolé de Cobaye est nettement augmentée sous l'influence de l'histamine, lorsque l'organe est plongé dans un milieu normal (0,9 mM/l $CaCl_2$), alors

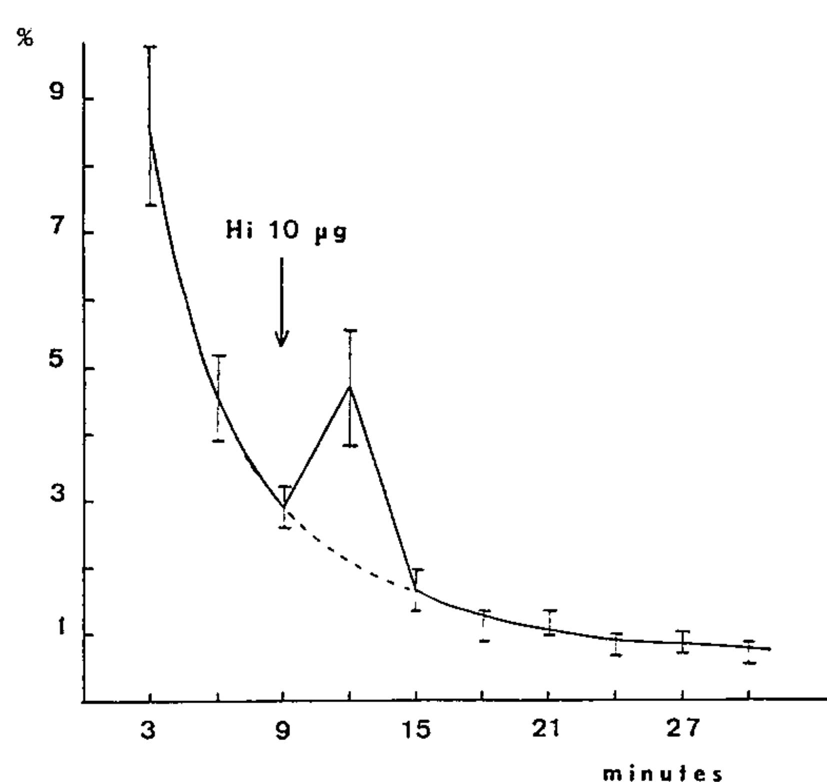


Fig. 3. — Influence de 10 μg d'histamine sur la radioactivité éluée de l'iléon isolé de Cobaye, exprimée en pourcentage de la radioactivité initiale de l'intestin, lorsque l'organe est perfusé par une solution normale (0,9 mM/l de $CaCl_2$).

qu'elle n'est pas modifiée dans une solution privée de calcium. L'influx, par contre, ne subit aucune variation sous l'influence de la contraction.

Nous avons mesuré, dans ces expériences, des variations de l'activité spécifique du calcium intestinal

$$\left(\frac{^{45}Ca}{^{45}Ca + {}^{40}Ca}\right)$$

qui permettent d'apprécier les mouvements du calcium cellulaire et non ceux du traceur seulement. Dans nos mesures d'efflux, ces mouvements portent sur du calcium constitutif de l'intestin auquel le traceur a été incorporé uniformément, par injection à l'animal, et non sur du calcium radioactif introduit lors d'une charge préalable *in vitro* qui ne peut pas conduire à une répartition homogène du radioélément.

Ces expériences lèvent donc l'objection portée par Cosmos et Harris ([8]) aux principaux travaux dans ce domaine et complètent, en particulier, les résultats de Banerjee et Lewis ([9]) qui ont montré que l'histamine

provoque une augmentation de l'efflux de ^{47}Ca de l'iléon de Cobaye, marqué *in vitro*, sans modification de l'influx.

Le fait que les mouvements du calcium ne s'accompagnent pas d'une modification de la concentration du muscle lisse en cet élément ne permet cependant pas de préciser si l'entrée et la sortie du calcium sont simultanées ou si elles se succèdent; dans ce dernier cas, l'influx provoqué par l'excitation éliciterait la contraction et l'efflux se produirait à un stade ultérieur, au moment du relâchement de l'organe, par exemple. Ces résultats trouvent leur intérêt dans la relation qui existe entre excitation et contraction. L'histamine, en effet, provoque une dépolarisation de la membrane de la fibre lisse dans un milieu normalement calcifié (Bülbring et Burnstock) ([10]), à la faveur de laquelle une augmentation des mouvements du calcium provoquerait un accroissement du taux intracellulaire de calcium non lié, lequel pourrait induire la contraction. Ces phénomènes ne peuvent pas se manifester en l'absence de calcium dans le milieu de survie.

Conclusion. — L'étude des mouvements du calcium de l'iléon isolé de Cobaye nous a permis de montrer que, sans modification chimiquement décelable du taux global de calcium de l'organe, l'efflux est nettement augmenté sous l'influence de l'histamine, à la condition que le milieu de survie contienne du calcium. L'influx, par contre, n'est pas modifié dans nos conditions expérimentales. Il semble qu'un accroissement des mouvements du calcium soit associé à la contraction, et qu'il porte sur de très faibles quantités de cet élément.

(*) Séance du 8 février 1965.

(1) G. Valette et C. Carron, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4524.
(2) R. P. Durbin et D. H. Jenkinson, *J. Physiol.*, Londres, 157, 1961, p. 90.
(3) N. Sperelakis, *Amer. J. Physiol.*, 202, 1962, p. 731.
(4) P. C. Clegg, P. Hopkinson et V. R. Pickles, *J. Physiol.*, Londres, 167, 1963, p. 1.
(5) G. Valette, Y. Cohen et C. Carron, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 415.
(6) J. C. Stoclet, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 974.
(7) J. A. Gauthier et P. Pignard, *Ann. Pharm. Fr.*, 11, 1953, p. 438.
(8) E. Cosmos et E. J. Harris, *J. Gen. Physiol.*, 44, 1961, p. 1121.
(9) A. K. Banerjee et J. J. Lewis, *J. Pharm. Pharmacol.*, 15, 1963, p. 409.
(10) E. Bülbring et G. Burnstock, *Brit. J. Pharmacol.*, 15, 1960, p. 611.

(Laboratoire de Pharmacodynamie, Faculté de Pharmacie de Paris, C.N.R.S. et C.E.A.)

PHYSIOLOGIE SENSORIELLE. — *L'égalisation de deux stimulus lumineux situés dans un seul demi-champ ou dans les deux demi-champs visuels.* Note (*) de MM. **Ernest Baumgardt** et **Alain Chiron**, présentée par M. Alfred Fessard.

On procède à l'égalisation de deux stimulus extrafovéaux en vision haploscopique. Les tests sont juxtaposés, ou distants l'un de l'autre, mais tous deux dans le même demi-champ visuel, ou encore chacun dans un autre demi-champ visuel, symétriquement par rapport au point de fixation. Les seuils différentiels observés sont comparés à ceux enregistrés en vision monoculaire fovéale. Il s'avère que des aires homologues des deux cortex visuels favorisent l'égalisation, ce qui semble pouvoir être attribué à l'action des voies transcallosales.

Sur l'Homme, on peut opérer en vision haploscopique qui fait voir un objet à un œil, un second à l'autre. On peut ainsi maintenir un hémisphère à l'abri de toute information périphérique atteignant l'autre, ce qui équivaut à la section du chiasma dans le plan médian.

Nous nous proposons de déterminer la précision avec laquelle on peut égaliser deux stimulus lumineux vus extrafovéalement, selon qu'ils sont situés dans un seul ou dans les deux demi-champs visuels. La précision de l'égalisation de deux luminances est caractérisée par le *seuil différentiel.*

La définition habituelle du seuil différentiel de luminance vise le cas où la luminance ΔB est superposée à la luminance B, ou celui où deux tests de luminance B et $B \pm \Delta B$ sont juxtaposés. Nous définissons ici un « seuil différentiel » où ces deux tests sont distants l'un de l'autre.

Entre rétine et cortex, les corps genouillés externes constituent les seuls relais. Nous ne connaissons pas de voies nerveuses les reliant directement. On en conclut que si à des différences dans la disposition spatiale de deux stimulus correspondent en vision haploscopique des différences de seuil différentiel, celles-ci ne peuvent être dues à des mécanismes rétiniens. De même, le seuil différentiel de deux stimulus vus monoculairement et situés dans les deux demi-champs dépend des seuls mécanismes encéphaliques.

Nous opérons en vision haploscopique contralatérale en comparant les luminances de deux stimulus de forme carrée vus chacun sous un angle de 52′ (diamètre du cercle inscrit). Dans une série d'expériences, les stimulus sont vus à 5° de part et d'autre de la fovéa, approximativement sur le méridien horizontal, dans l'autre série cet angle est de 9° (situation 1).

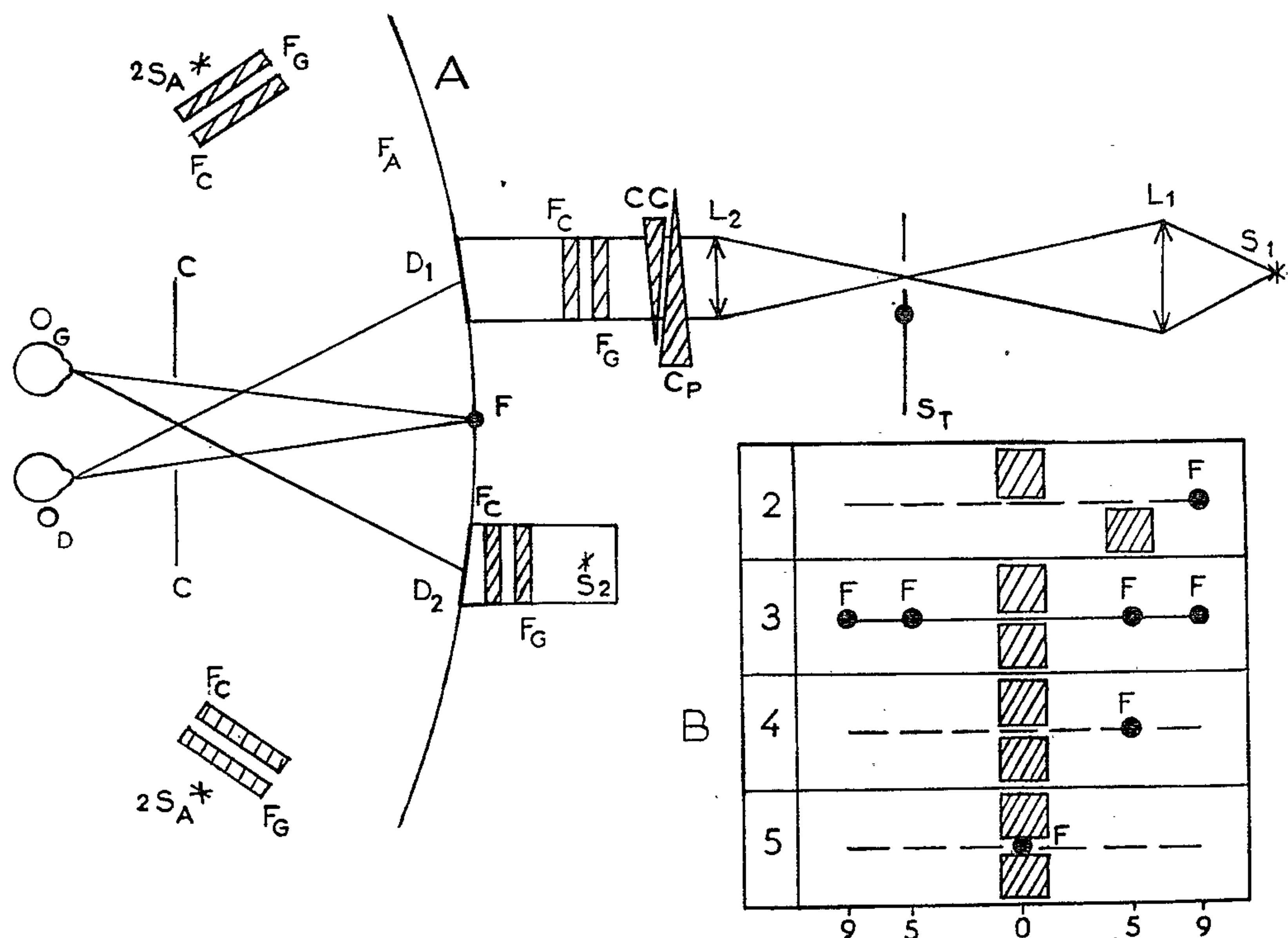
Dans une seconde série d'expériences, on observe en haploscopie deux tests situés à 5° et 9° à gauche du point de fixation.

Dans une troisième série, l'observation monoculaire de deux tests juxtaposés situés à 5° ou à 9° du point de fixation s'opère à sa gauche ou à sa droite.

Quatrièmement, deux tests juxtaposés sont observés en vision haploscopique, à 5° extrafovéal.

A titre de comparaison, on procède aussi à l'observation monoculaire fovéale de deux tests juxtaposés (situation 5).

En lumière rouge (filtre wratten 27), le niveau d'adaptation était de 0,30 cd/m², en lumière verte (Wratten 65) de 0,15 cd/m². La présentation de deux stimulus de luminance 1,8 cd/m² en lumière rouge et de 0,9 cd/m² en lumière verte est simultanée et dure 250 ms. Nous employons une méthode rigoureuse de stimulus constants.



Dispositif de mesure.

S_1, S_2, sources lumineuses de stimulation; S_A, sources lumineuses d'adaptation; L_1, L_2, lentilles; S_t, secteur tournant; C_p, coin photométrique; CC contre-coin; F_g, filtres gris; F_c, filtres de couleur; D_1, D_2, diffuseurs; F_a, fond d'adaptation; C, caches; O_g, O_d, yeux gauche et droit; B, situations 2 à 5, schématiquement; F, points de fixation.

La figure 1 A montre schématiquement la situation 1, la figure 1 B la disposition des stimulus dans les situations 2, 3, 4 et 5. Dans toutes les expériences, ΔB prend des valeurs positives et négatives. Des signaux sonores permettent de limiter à 1,5 s la durée de la fixation, les yeux pouvant se reposer pendant le reste des 5 s séparant le début de deux présentations consécutives.

L'extraordinaire difficulté des observations provoque une dispersion considérable des résultats. Pour les interpréter, il était impossible d'employer des méthodes statistiques habituelles. On a dû recourir à des

méthodes spécialement conçues à cet effet et utiliser une calculatrice électronique.

Soit ΔB l'écart entre deux luminances. Si nous portons le pourcentage de réponses exactes en fonction de ΔB, nous obtenons une courbe en S classique qui pour $\Delta B = 0$ passe par un point d'ordonnée voisin de 50 %.

En appliquant aux pourcentages une transformation « logit » ([1]), on obtient des points alignés sur la droite s'ajustant le mieux aux points expérimentaux. Toutes les droites passent par le même point et leur pente est, a très peu de chose près, l'inverse du seuil différentiel du sujet. Plus forte elle est, plus petit est ce seuil et plus grande la sensibilité différentielle.

Tableau I.

	Sujet 1.		Sujet 2.		Sujet 3.	
$\Delta B/B$.	Rouge.	Vert.	Rouge.	Vert.	Rouge.	Vert.
Bilatéral haploscopique : 5°	0,12	0,14	0,16	0,13	0,16	0,16
Idem : 9°	0,14	0,14	0,16	0,16	0,16	0,17
Idem (série 2) : 9°	–	0,14	–	–	0,14	0,14
Monolatéral haploscopique (5°, 9°)	–	0,16	–	–	0,12	0,14
Monolatéral haploscopique juxtaposé : 5°	–	–	–	–	0,07	0,10
Monoculaire juxtaposé : 5° G	–	–	0,08	0,08	0,08	0,09
Idem : 5° D	–	–	0,08	0,08	0,08	0,09
Idem : 9° G	–	–	0,08	0,10	0,08	0,09
Idem : 9° D	–	–	0,08	0,09	0,09	0,10
Monoculaire fovéal	0,06	0,08	0,06	0,06	0,07	0,10

Résultats. — Le tableau I indique les seuils différentiels observés. On constate que :

1° En vision haploscopique bilatérale à 5° et 9° extrafovéal, le seuil différentiel ne varie pas lorsqu'on porte l'écart entre les deux stimulus de 10° à 18°, chacun d'eux étant symétrique de l'autre par rapport au point de fixation.

2° En vision haploscopique monolatérale (5°, 9°) — ce qui correspond à un écart de 4° seulement — la sensibilité différentielle est égale à celle observée en vision haploscopique bilatérale de deux stimulus distants de 10° ou 18°.

3° La discrimination s'améliore notablement lorsque les stimulus sont juxtaposés et observés en vision haploscopique, à 5° extrafovéal.

4° Aucune différence significative n'existe entre les résultats relatifs respectivement à l'observation en lumière rouge et en lumière verte.

Conclusion. — L'égalisation des luminances de deux stimulus situés à 9° de part et d'autre du point de fixation et donnant lieu à des projections sur des aires homologues des deux cortex visuels est caractérisée par un seuil différentiel élevé par rapport au seuil observé lorsque les stimulus sont juxtaposés et que, de ce fait, un seul cortex reçoit des projections.

S'il paraît évident que la discrimination de luminance de deux stimulus juxtaposés soit meilleure que celle de deux stimulus distants l'un de l'autre, on est frappé par le fait que 4° d'écart entre eux diminuent autant ce pouvoir de discrimination, lorsque leur projection se trouve sur un seul cortex, que 18° d'écart, lorsque leurs projections corticales intéressent des aires homologues. Les dispositions expérimentales sont telles que la transmission de l'information d'un hémisphère à l'autre ne peut se faire que par les voies interhémisphériques directes ou par des voies non spécifiques du centre encéphalique. Les données anatomo-physiologiques actuelles relatives à la voie transcallosale suggèrent que le passage de l'information d'un cortex à l'autre a bien lieu par cette voie et que les points symétriques des aires homologes sont à cet égard dans une situation privilégiée ([2]). Sous condition d'élaborer des tests applicables en clinique, on peut espérer pouvoir donner une réponse plus affirmative à cette question, en étendant les observations à des opérés du *splenium*, avant et après l'intervention.

(*) Séance du 15 février 1965.

(1) J. BERKSON, *J. Amer. Statist. Ass.*, 48, 1953, p. 565.

(2) F. BREMER, *Res. Publ. Ass. nerv. ment. Dis.*, 36, 1958, B, p. 428-448.

(*Laboratoire de Neurophysiologie générale, Section Vision, Collège de France, Paris, 5e.*)

BIOLOGIE. — *Sur le cycle biologique de* Halictus nigripes *Lep.*
Note (*) de Mme **Cécile Plateaux-Quénu**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Halictus nigripes Lep., élevée au laboratoire, est une espèce sociale. Les *ouvrières*, issues d'un premier couvain, diffèrent morphologiquement et physiologiquement de leur mère, la *reine* du nid. La présence de quelques mâles d'été contribue à donner à la société de *Halictus nigripes* un caractère assez primitif.

La biologie de *Halictus nigripes* Lep. (= *vulpinus* Nyl., *nylanderi* Pérez) était presque inconnue : on n'avait décrit, jusqu'à présent, que le nid de cette espèce [Ferton ([1])].

Halictus nigripes fut élevée avec succès au laboratoire dès 1957. C'est une espèce sociale, à cycle biologique annuel, qui présente, dans la nature, une polygynie facultative. Nous envisagerons ici le seul cas des sociétés monogynes.

Halictus nigripes est tardive : elle nidifie au cours des mois de mai et juin, rarement à la fin d'avril. Après s'être nourrie copieusement de pollen et de nectar, chaque fondatrice creuse un nid dans la terre. Elle accumule à l'entrée du nid, pendant 12 à 48 h, des déblais importants qui forment un dôme arrondi. Puis elle entreprend l'approvisionnement en pollen du nid. Cet approvisionnement est de courte durée : environ une semaine (7 jours, 6 jours, 8 jours, 8 jours dans quatre exemples précis). Il survient le matin et prend fin, au plus tard, vers 14 h. Après le dernier apport quotidien de pollen, la fondatrice obture l'entrée du nid par un tampon de terre et demeure dans le nid fermé jusqu'au lendemain matin. Dans nos cages d'élevage, nous n'avons jamais vu de fondatrice ouvrir son nid et sortir l'après-midi.

Cinq à dix apports de pollen sont nécessaires à la confection d'un pain d'abeille. Le pollen lui étant fourni à volonté, l'Insecte édifie un pain d'abeille en une ou deux matinées suivant les cas.

Dès que l'approvisionnement en pollen est terminé, la fondatrice se nourrit copieusement et longuement puis rentre au nid, le bouche et demeure près d'un mois dans le nid fermé.

La reprise de l'activité est annoncée par la surrection de nouveaux déblais à l'emplacement du nid, 25 ou 26 jours après sa fermeture. Le nid s'ouvre, des habitants s'en échappent. La fondatrice, invisible depuis la clôture du nid, sort, se nourrit abondamment, puis regagne son nid. D'autres femelles apparaissent, fraîchement écloses, ainsi que quelques mâles sporadiques. Dans trois cas précis, le premier couvain comprenait :

— 3 femelles et 1 mâle;
— 3 femelles (et un pain d'abeille desséché);
— 4 femelles et 1 mâle.

Sitôt écloses, ces jeunes femelles, ou femelles d'été, creusent de nouvelles cellules dans le nid natal, puis sortent. Elles repèrent leur nid, se nourrissent, puis se livrent ensemble à la récolte du pollen. La fondatrice demeure au nid presque constamment pendant toute la durée de l'approvisionnement en pollen. Sur 27 jours d'observation continue, nous ne l'avons vue sortir et se nourrir qu'une seule fois. Elle cumule les fonctions de gardienne et de pondeuse. Elle se tient souvent, mais non constamment, à l'entrée du nid qu'elle obture avec sa tête; il arrive cependant qu'une de ses filles occupe ce poste. La fondatrice dépose ses œufs sur les pains d'abeille préparés par ses filles. Chaque jour, quand les jeunes femelles cessent de récolter, la fondatrice bouche l'entrée du nid avec de la terre. Il arrive qu'elle soit remplacée, dans ce rôle, par une de ses filles. La deuxième ponte de la fondatrice produira de jeunes fondatrices qui passeront l'hiver au repos dans le nid natal après avoir été fécondées à l'automne.

Les femelles d'été, issues du premier couvain, diffèrent de leur mère morphologiquement et physiologiquement :

1° Morphologiquement : par leur taille, plus petite en moyenne que celle de leur mère, et leur allure plus svelte;

2° Physiologiquement :

a. Par l'absence de diapause. Elles entrent en activité dès l'éclosion imaginale.

b. Par la courte durée de leur vie. Elles subsistent de 3 à 5 mois, les fondatrices de 12 à 15 mois.

c. Par la fécondité. Leurs ovaires ne se développent pas ou peu dans les conditions normales; leur mère se spécialise dans la ponte : ses ovaires subissent alors un accroissement sensible.

Remarque. — Une femelle de *Halictus nigripes*, petite et mince, capturée le 24 juillet 1960 tandis qu'elle récoltait du pollen, fut introduite aussitôt dans un nid à une cellule, préalablement construit en cage par une fondatrice de *Halictus calceatus* Scop. (*Halictus nigripes* et *Halictus calceatus* construisent des nids de formes très voisines). Le 28 juillet, elle sortit des déblais de terre de son nid d'adoption et, le 30 juillet, commença à y amasser du pollen. Ce jour, elle transporta sept charges de pollen, le 1er août, six charges; le 2 août, elle se nourrit seulement; le 3 août, elle amassa sept charges de pollen et le 4 août, après avoir rapporté au nid trois charges de pollen, elle se nourrit puis agonisa. Aussitôt, nous détruisîmes le nid pour l'examiner. Il comportait quatre cellules, trois fermées et une ouverte. Les trois premières renfermaient respectivement une larve moyenne, une petite larve et un œuf, la dernière un petit pain d'abeille non terminé. La femelle fut disséquée. Elle renfermait très peu de corps gras. Ses ovaires, courts mais développés, contenaient un ovocyte mûr, un autre en voie de croissance et plusieurs petits ovocytes. Elle était vierge. Il s'agissait donc d'une femelle d'été.

Ainsi, une femelle d'été, disposant d'un nid adéquat, peut y emmagasiner du pollen, creuser des cellules nouvelles, *pondre des œufs*, c'est-à-dire avoir, dans une certaine mesure, un comportement autonome, en l'absence de mère ou de compagne. N'étant pas fécondée, elle ne donne qu'une descendance mâle.

d. Par la fécondation. Elles demeurent infécondées malgré la présence de quelques mâles d'été. Cependant, des copulations surviennent parfois. Une femelle d'été copula le 18 juillet 1960, jour de sa première sortie, avant d'avoir commencé à récolter du pollen. Son comportement ne fut nullement modifié et l'Insecte amassa, sitôt après, du pollen dans le nid natal. Une dissection ultérieure nous apprit que cette copulation, de courte durée, n'avait pas abouti à la fécondation de la femelle d'été.

Halictus nigripes Lep. doit donc être considérée comme une espèce sociale à deux couvains annuels. Le premier couvain comprend des femelles d'été, véritables *ouvrières*, et quelques mâles sporadiques. Dès l'apparition des ouvrières, la fondatrice cumule les fonctions de gardienne et de pondeuse et devient la *reine* du nid. Le deuxième couvain fera l'objet d'une publication ultérieure.

La présence de quelques mâles dans le premier couvain confère à la société de *Halictus nigripes* un caractère plutôt primitif, l'élimination des mâles d'été étant, nous l'avons vu ([2]), d'autant plus complète que la société est plus évoluée.

(*) Séance du 8 février 1965.

([1]) CH. FERTON, *Ann. Soc. ent. Fr.*, 74, 1905, p. 60.

([2]) C. PLATEAUX-QUÉNU, *Ann. Biol.*, 35, fasc. 9-10-11-12, 1959, p. 424.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés,
105, boulevard Raspail, Paris, 6e.*)

BIOLOGIE. — *Origine de la substance dynamogène émise par* Lebistes reticulatus *femelle (Poisson* Pœciliidæ, *Cyprinodontiforme).* Note (*) de M. **Louis Amouriq**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Nous avons formulé l'hypothèse que la substance émise par la femelle de *Lebistes reticulatus* (¹), déterminant une hyperactivité chez le mâle, peut provenir de l'appareil digestif ou de la peau ou de l'ovaire.

Trois solutions très diluées ont été réalisées en mélangeant au « mixer », 3 l d'eau et le broyat d'intestins ou de peau ou d'ovaires. Nous avons alimenté goutte à goutte la cuve verticale de l'actographe II (²) avec ces solutions. Précisons que les organes chimiorécepteurs des Poissons sont très sensibles. Ainsi, *Phoxinus* réagit à des solutions de saccharose à 0,0078 g/ml.

Broyat d'appareils digestifs. — Avec le broyat des appareils digestifs et leur contenu prélevés sur 10 femelles, nous avons préparé une solution à 0,0003 g/ml. Sous son influence, l'activité des mâles s'est avérée peu différente de la normale (*fig.* 1).

Broyat de peau. — Von Frisch (1942) a trouvé que la peau blessée d'un Vairon dans l'eau diffuse un produit qui induit une réaction d'effroi chez d'autres congénères. La quantité de substance contenue dans 0,002 mg de peau, suffit, dans un aquarium de 14 l, à éloigner les Vairons de l'endroit où diffuse le principe chimique.

Nous avons essayé d'accroître l'activité des mâles, en les stimulant à l'aide d'une solution à 0,0001 g/ml de broyat de peau et d'une partie des muscles du tronc de cinq femelles. En effet, la masse musculaire n'a pu être complètement séparée de la peau, très ténue. Les individus soumis à l'action de cette solution, ne modifient pas pour autant leur motilité (*fig.* 2).

Broyat d'ovaires. — Pour démontrer le rôle dynamogène de l'hormone ovarienne, nous avons employé une solution à 0,0002 g/ml d'un broyat de 10 ovaires. Nos résultats ont été positifs (*fig.* 3). Pour les confirmer nous avons utilisé, dans les mêmes conditions expérimentales, une suspension aqueuse cristalline de dipropionate d'hexœstrol à 0,025 mg/ml. Notre essai s'est avéré concluant (*fig.* 4).

C'est donc une hormone ovarienne, un œstrogène, qui déclenche une hyperactivité chez les mâles et qui entretient *proparte* leur attraction permanente par les femelles.

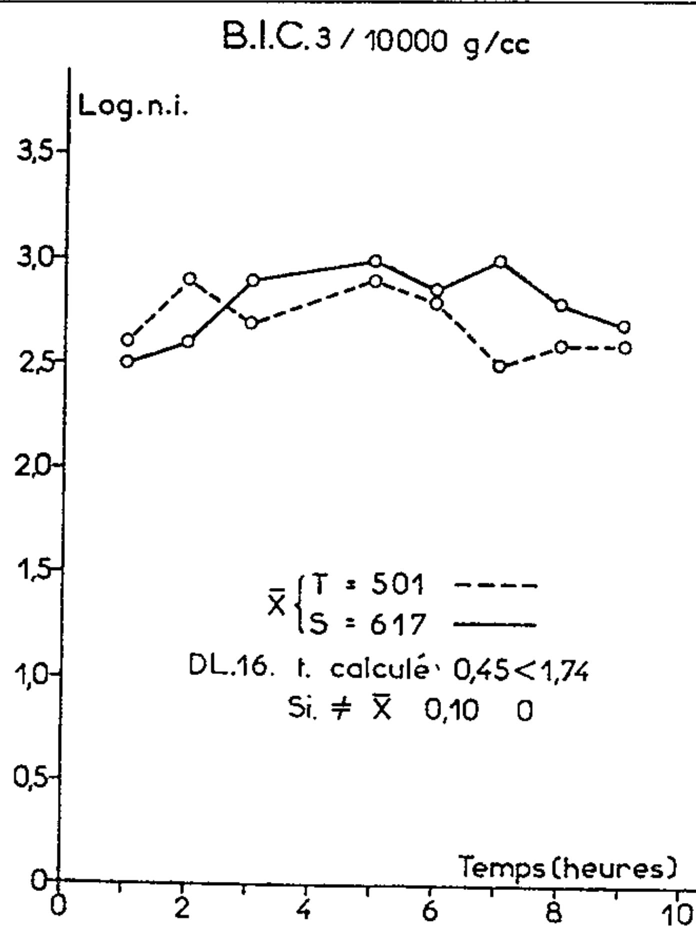


Fig. 1.

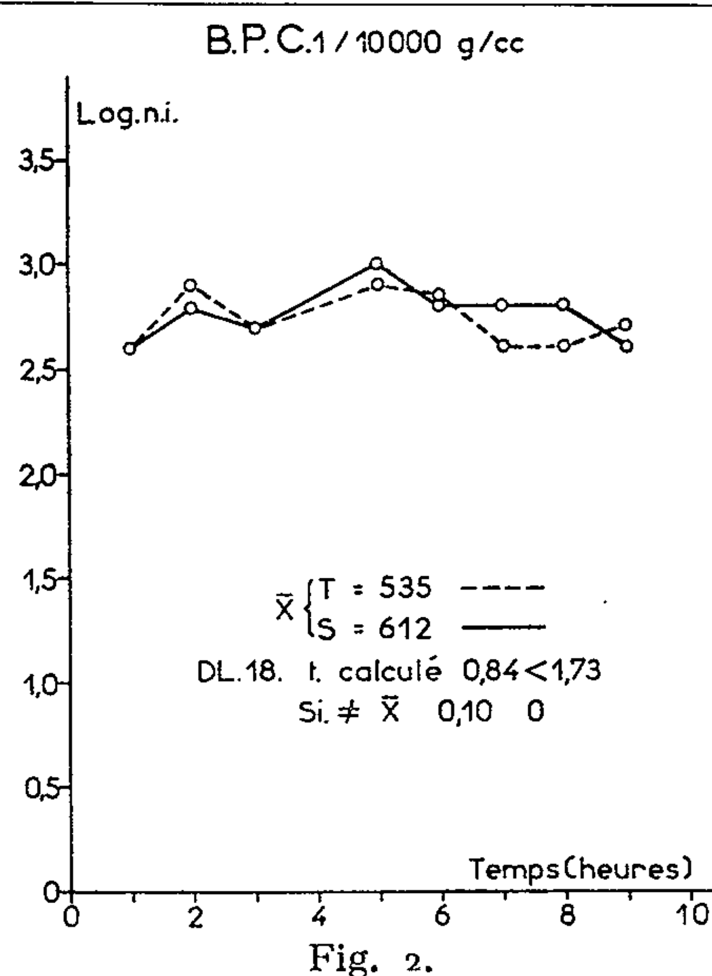


Fig. 2.

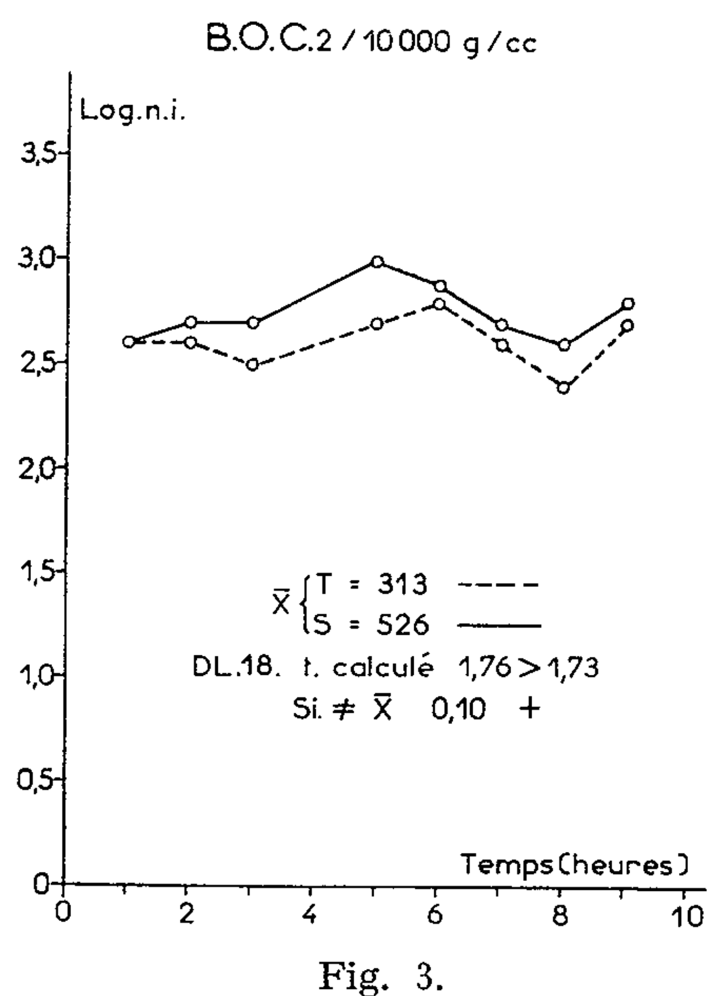


Fig. 3.

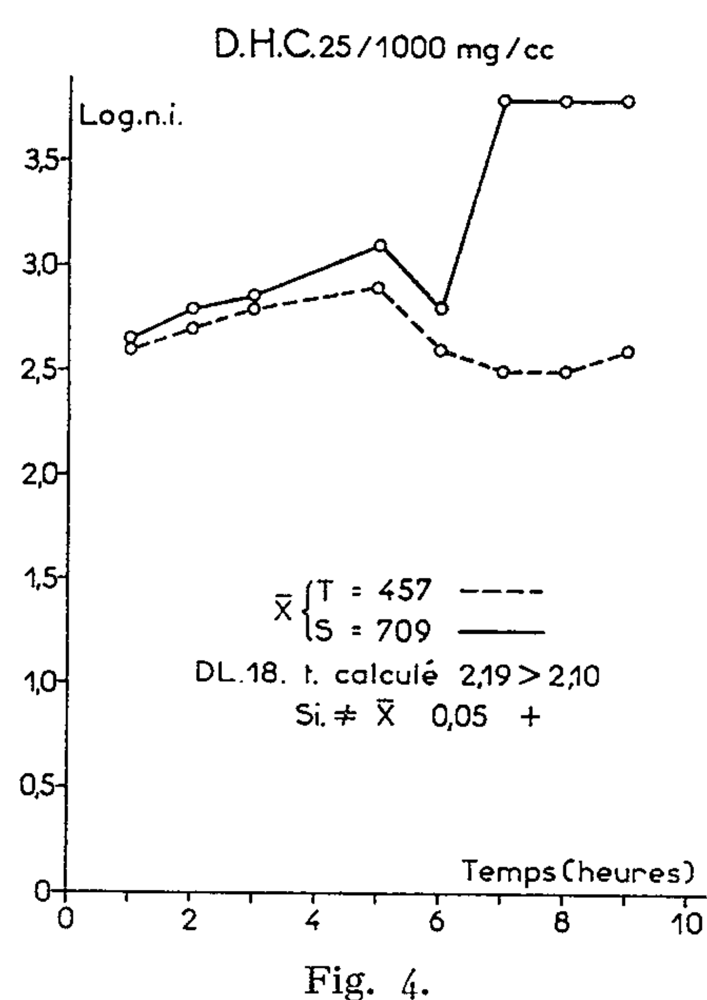


Fig. 4.

En ordonnée : logarithme de la moyenne horaire du nombre d'impulsions (log n I).
En abscisse : Temps exprimé en heures.
B. I., broyat d'intestins; *B. O.*, broyat d'ovaires; *B. P.*, broyat de peau; *D. H.*, dipropionate d'hexœstrol; *D. L.*, degré de liberté; *S*, tracé continu; courbe d'activité du mâle soumis à l'action d'un broyat en dilution; *Si.* $\neq \bar{x}$, signification de la différence de moyenne; *T*, tracé en pointillés. Courbe d'activité de l'animal témoin; *t*, valeur de *t* calculé; $\bar{x}$. *S.*, moyenne horaire du nombre d'impulsions de l'animal soumis à une influence d'un broyat en dilution; $\bar{x}$. *T.*, moyenne horaire du nombre d'impulsions de l'animal témoin; +, différence de moyenne significative; *O*, différence de moyenne non significative.

(*) Séance du 8 février 1965.

(1) L. Amouriq, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2701.

(2) L. Amouriq, *Ann. Sc. Nat. Zool.* (sous presse).

(*Laboratoire de Psychophysiologie de la Faculté des Sciences de Strasbourg.*)

BIOLOGIE. — *Sur l'existence d'un sac incubateur interne chez l'Isopode terrestre* Tylos latreillei *Audouin*. Note (*) de Mme **Françoise Mead**, transmise par M. Albert Vandel.

L'incubation chez *Tylos* s'effectue, comme je l'ai déjà montré pour le genre voisin *Helleria*, dans une cavité incubatrice complexe comportant un sac interne qui s'étend jusque dans le pléon.

Dans une Note précédente (F. Mead, 1963) ([1]), j'ai décrit et figuré la cavité incubatrice d'*Helleria brevicornis* Ebner; dans cette espèce, la cavité marsupiale se prolonge vers l'arrière jusque dans le pléon par un sac interne volumineux, rempli d'œufs comme le marsupium.

La dissection de plusieurs femelles ovigères de *Tylos latreillei* subsp. *sardous* révèle l'existence d'un sac interne analogue, s'ouvrant dans le marsupium entre les 5e et 6e sternites du péreion, et s'étendant jusque dans le pléon. Des coupes histologiques confirment la position de ce sac et sa ressemblance avec celui que j'ai décrit chez *Helleria*.

L'extension du sac interne chez *Tylos* ne paraît pas aussi grande que chez *Helleria*; mais les individus que j'ai étudiés contenaient des embryons encore incomplètement développés : le sac interne pouvait par conséquent ne pas avoir atteint son extension complète. Chez des femelles ovigères, conservées vivantes au laboratoire pendant un mois après leur capture, le sac ne dépasse pas le 7e péréionite; chez d'autres femelles portant des embryons plus développés, il dépasse le 7e péréionite et pénètre dans le pléon, mais sans en atteindre l'extrémité postérieure. Seule l'étude systématique du sac interne de *Tylos* pendant toute la durée de l'incubation permettra une comparaison précise avec celui d'*Helleria*.

Un détail dans la morphologie de ce sac mérite d'être signalé. Chez *Helleria* le fond du sac présente, de part et d'autre d'une constriction médiane, deux renflements qui logent chacun un embryon; une telle formation paire ne se retrouve pas dans le cas des *Tylos*, chez qui le fond du sac est toujours occupé par un seul embryon.

Si l'on compare, chez *Helleria* et chez *Tylos*, le nombre des embryons logés dans le sac interne au nombre total d'embryons portés par la femelle, on constate que les proportions diffèrent peu d'un genre à l'autre. Chez une femelle de *Tylos* de 7 à 8 mm de long portant au total 9 embryons, le sac interne en contenait 3. Pour un individu de 10 mm, il contenait 4 embryons sur un total de 14. Les données moyennes que j'ai obtenues pour *Helleria* montrent que le sac interne contient 10 embryons sur 45 au total. Le sac interne paraît donc avoir la même importance biologique dans un genre et dans l'autre.

Lorsque j'ai décrit (1963) [([1]), ([2])] le sac interne d'*Helleria brevicornis*, la présence de cette formation me semblait placer le genre *Helleria* à un

niveau d'évolution plus élevé que le genre *Tylos*. La découverte du sac interne chez *Tylos* rapproche au contraire les deux genres et confirme l'homogénéité de la famille des *Tylidæ*.

Dans la famille des *Tylidæ* — qui ne contient, rappelons-le, que les deux genres *Tylos* et *Helleria* — la cavité incubatrice apparaît plus complexe depuis la découverte du sac interne. Cependant, sa structure reste plus simple que chez les autres Isopodes volvationnels : l'invagination qui constitue le sac interne est profonde mais unique; au contraire, le marsupium des autres formes volvationnelles (*Armadillidium* et *Armadillo*) est divisé par des cloisons secondaires en poches successives, à disposition paire (Vandel, 1942) (³). L'étude de la cavité incubatrice des *Tylidæ* confirme donc le parallélisme des processus évolutifs qui ont conduit, en réalisant des formations différentes, à une incubation interne dans plusieurs lignées d'Isopodes.

(*) Séance du 15 février 1965.

(¹) F. Mead, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 775.

(²) F. Mead, *Recherches sur l'Écologie et le Comportement d'un Isopode terrestre* Helleria brevicornis *Ebner* (*Thèse de 3e cycle d'Écologie*, Marseille, 78 pages polycopiées).

(³) A. Vandel, *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 76, 1942, p. 336-346.

(*Institut de Neurophysiologie et de Psychophysiologie, Psychophysiologie comparée, 31, chemin Joseph-Aiguier, Marseille, 9e.*)

BIOCHIMIE. — *Activité globale de la 3 β-hydroxystéroïde déshydrogénase et de la Δ^5-isomérase surrénaliennes chez la Ratte albinos carencée en vitamine* A. Note (*) de MM. **René Grangaud, Marc Nicol** et **Joseph Delaunay**, présentée par M. Robert Courrier.

L'activité des systèmes enzymatiques surrénaliens qui catalysent la transformation prégnénolone-progestérone a été étudiée chez la Ratte albinos carencée en vitamine A, parvenue au stade de l'atteinte oculaire : un fléchissement de l'activité a été régulièrement enregistré; en outre, existe une hypoplasie surrénalienne, les deux effets conjugués se traduisant par une notable diminution de la quantité totale de progestérone élaborée par la glande.

Il a été antérieurement établi que chez la Ratte albinos, la vitamine A est nécessaire à l'élaboration de la progestérone *in vivo* [(1), (2), (3)]. Cependant l'expérimentation *in vitro* révèle que dans la carence, le cortex surrénalien conserve le pouvoir de synthétiser les six stéroïdes (4) que la chromatographie descendante sur papier en système de Bush (5) permet de détecter chez le Rat normal. C'est seulement à la période terminale que se manifestent des perturbations d'ailleurs essentiellement d'ordre quantitatif (6); en outre, subsiste encore une réponse à la stimulation par des extraits hypophysaires de rats normaux ou même carencés [(7), (8)].

Cette persistance de la faculté du cortex surrénalien d'élaborer certains métabolites essentiels en dépit du ralentissement de la biosynthèse de la progestérone qui en est le précurseur physiologique normal, conduit à explorer les systèmes enzymatiques en cause. Dans ce but, l'activité globale de la 3 β-hydroxystéroïde déshydrogénase et de la Δ^5-isomérase surrénaliennes a été comparativement étudiée chez la Ratte normale et chez la Ratte carencée en vitamine A.

1. *Protocoles expérimentaux.* — Deux lots de rattes de souche Wistar, sevrées à 38 g, reçoivent le régime dépourvu d'activité vitaminique A précédemment décrit (1). Aux sujets de l'un des lots, on administre en outre quotidiennement *per os* 3 μg d'acétate de rétinol en solution huileuse. Pour ces derniers, le développement est normal; chez les autres, la carence évolue en 8 à 10 semaines. L'activité des systèmes enzymatiques surrénaliens qui catalysent la conversion de la prégnénolone en progestérone est mesurée selon la technique de Rubin, Leipsner et Deane (9) modifiée, fondée sur l'évaluation spectrophotométrique de la progestérone élaborée en un temps donné par un homogénat de tissu surrénalien en présence d'un excès de prégnénolone. Les déterminations sont effectuées comparativement sur les animaux des deux lots au moment où chez les carencés débute l'atteinte oculaire.

Les surrénales rapidement prélevées et pesées, sont homogénéisées dans 4 ml d'un tampon phosphate de pH 7,4 à 0°C. Pour chaque sujet,

deux fioles sont préparées avec 1,8 ml d'homogénat et 0,1 ml d'une solution aqueuse de nicotinamide-adénine-dinucléotide à 25 mg/ml. A l'une, on ajoute 100 µg de prégnénolone (substrat) en solution dans 0,1 ml de propylène-glycol; à l'autre 0,1 ml de propylène-glycol pur. Les fioles sont incubées pendant 1 h à 37°C sous barbotage régulier d'oxygène, puis rapidement refroidies à 0°C.

Au cours de l'incubation environ le 1/5 de la quantité initiale de substrat est transformé. Pour effacer sur les enregistrements spectraux l'interférence des 4/5 restants, on ajoute au contenu des fioles incubées sans prégnénolone, 80 µg de celle-ci.

Après deux extractions par chaque fois 3 ml d'acétate d'éthyle, déshydratation en présence de sulfate de sodium anhydre et évaporation sous vide, les résidus sont repris par 5 ml d'éthanol.

Les enregistrements effectués au spectrophotomètre Beckmann DK-2 A entre 200 et 280 mµ fournissent des courbes d'absorption avec un maximum bien défini à 240 mµ, caractéristique de la progestérone dans les conditions de l'expérience.

2. *Résultats.* — Les données numériques consignées au tableau ci-joint font apparaître chez la Ratte carencée en vitamine A :

— une hypoplasie surrénalienne; les surrénales n'atteignent pas en effet 45 % du poids de celles des témoins et la quantité de tissu glandulaire, rapportée à un même poids corporel reste inférieure au pourcentage normal de plus d'un tiers;

— un fléchissement de l'activité globale de la 3 β-hydroxystéroïde déshydrogénase et de la Δ^5-isomérase d'environ 28 %.

	Sujets carencés.				Témoins.			
	Poids corporel (g).	Poids des surrénales (mg).	Progestérone élaborée par paire de surrénales (µg).	Progestérone (µg) par milligramme de surrénales.	Poids corporel (g).	Poids des surrénales (mg).	Progestérone élaborée par paire de surrénales (µg).	Progestérone (µg) par milligramme de surrénales.
1........	127	18	32	1,78	132	27	51,3	1,90
2........	112	28	37	1,32	153	56	108	1,93
3........	106	21	35	1,67	153	49	117	2,39
4........	104	15	24	1,60	121	24	41	1,70
5........	98	18	28	1,55	123	38	80	2,10
6........	85	15	30	2,00	126	50	90	1,80
7........	98	16	16	1,00	160	68	102	1,50
8........	130	17	22	1,29	210	30	86,4	2,88
9........	90	19	29	1,53	180	42	75,6	1,80
10........	104	15	22	1,47	193	35	105	3
Moyenne...	105,4	18,2	27,5	1,52	155,1	41,9	85,6	2,10

De cette double perturbation il résulte que la quantité totale de progestérone élaborée atteint à peine le tiers de sa valeur normale.

En conclusion : Le fait essentiel qui se dégage de ces expériences est le fléchissement de l'activité des systèmes enzymatiques responsables de la conversion prégnénolone-progestérone; c'est là en effet une confirmation directe des conclusions tirées antérieurement de l'expérimentation *in vivo* [(1), (2), (3)]. Les résultats actuels permettent également de comprendre que jusqu'à un stade avancé de la carence ait été enregistrée *in vitro* (8) une élaboration des corticostéroïdes.

Cet ensemble de données pose donc de façon plus précise la question du mode d'action de la vitamine A. Des expériences complémentaires sont entreprises pour rechercher si la vitamine intervient comme cofacteur des systèmes enzymatiques perturbés dans la carence, ou si, au contraire, son action est indirecte.

(*) Séance du 15 février 1965.

(1) R. Grangaud et Th. Conquy, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3274.

(2) R. Grangaud, Th. Conquy et M. Nicol, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 931.

(3) R. Grangaud, Th. Conquy et M. Nicol, *C. R. Soc. Biol.*, 155, n° 6, 1961, p. 1273.

(4) 11-déhydrocorticostérone (R_f 0,81); corticostérone (R_f 0,76); 18-hydroxy-11-désoxycorticostérone (R_f 0,66); aldostérone (R_f 0,38); 18-hydroxycorticostérone (R_f 0,15) et X_1 (R_f 0,08) stéroïde de structure non encore établie.

(5) I. Bush, *Biochem. J.*, 50, 1952, p. 372.

(6) R. Grangaud, M. Nicol, P. Jouan et J. Y. Le Gall, *C. R. Soc. Biol.*, 157, n° 12, 1963, p. 2173.

(7) R. Grangaud, M. Nicol, J. Y. Le Gall et A. Soussy, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1083.

(8) M. Nicol, M. Le Gall et R. Grangaud, *C. R. Soc. Biol.*, 158, n° 6, 1964, p. 1270.

(9) B. L. Rubin, G. Leipsner et H. W. Deane, *Endocrinology*, 69, 1961, p. 619.

(*Laboratoire de Biochimie médicale,*
Faculté mixte de Médecine et Pharmacie,
16, *boulevard Laënnec, Rennes.*)

BIOCHIMIE. — *Identité des fibrinoglycopeptides isolés à partir du fibrinogène et de la fibrine, par dégradation avec la « pronase »* (1). Note (*) de MM. **Laszlo Mester**, **Elemér Moczar**, **Georges Vass** et Mme **Lenke Szabados**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Par dégradation de la fibrine avec la « pronase » trois glycopeptides ont été isolés, reconnus identiques aux trois fibrinoglycopeptides isolés du fibrinogène par la même méthode.

Par dégradation de la fibrine avec la « pronase », 80 % de la totalité des glucides présents dans ce protide ont été isolés sous forme de trois glycopeptides (A′, B′ et C′), reconnus identiques, par analyse et par électrophorèse (800 V, solution de tampon pyridine-acide acétique-eau, 25 : 1 : 225), aux fibrinoglycopeptides A, B et C, isolés du fibrinogène par la même méthode (2). Les fibrinoglycopeptides obtenus de ces deux sources présentent le même comportement en électrophorèse même après l'élimination de l'acide sialique par hydrolyse partielle.

L'analyse des glycopeptides a montré que les chaînes glucidiques des fibrinoglycopeptides B et C étaient composées de 3 molécules de D-glucosamines, 3 molécules de D-galactose, 4 molécules de D-mannose et 2 molécules d'acide sialique. La composition de la chaîne glucidique représentée par le glycopeptide A est similaire, mais ne comporte qu'une seule molécule d'acide sialique (3).

Soumis à l'oxydation par l'acide periodique (12 h à 0°C avec 0,1 N $NaIO_4$) avant et après l'élimination de l'acide sialique, les glycopeptides isolés de la fibrine et du fibrinogène montrent le même comportement :

Tableau I.

Dosage des hexoses et de la D-glucosamine dans les fibrinoglycopeptides oxydés avant et après élimination de l'acide sialique.

	Fibrinoglycopeptides.			Fibrinoglycopeptides après oxydation.			Fibrinoglycopeptides privés d'acide sialique après oxydation.		
	AA′.	BB′.	CC′.	AA′.	BB′.	CC′.	AA′.	BB′.	CC′.
D-Mannose [(4), (5)].	xxxx	xxxx	xxxx	xx	xx	xx	x	x	x
D-Galactose [(4), (5)].	xxx	xxx	xxx	x	x	x	o	o	o
D-Glucosamine (6)...	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx

x, nombre des molécules.

L'oxydation porte sur la moitié environ des molécules de D-mannose alors que la teneur en N-acétyl-D-glucosamine reste inchangée. En ce qui concerne le D-galactose, toutes les molécules sont oxydées après élimination de l'acide sialique, alors qu'en présence de ce dernier seuls 2/3 sont attaqués. Ainsi 1 molécule d'acide sialique est obligatoirement liée

au troisième hydroxyle d'une des molécules de D-galactose puisque cette molécule n'est oxydée qu'après élimination de l'acide sialique (7). Dans les fibrinoglycopeptides B et C la deuxième molécule d'acide sialique est en position telle que la molécule de D-galactose à laquelle elle est liée, est oxydée déjà sans séparation préalable de l'acide sialique. La troisième molécule de D-galactose est, quant à elle, en position terminale. Dans le fibrinoglycopeptide A, dans lequel il n'y a qu'une seule molécule d'acide sialique, il y a deux molécules de D-galactose en position terminale.

L'identité des glycopeptides isolés à partir de la fibrine et du fibrinogène, et représentant 80 % de la teneur en glucides de ces protides, suggère qu'il est peu probable que des hexoses soient libérés au cours de la coagulation comme l'ont supposé certains auteurs [(8) à (11)].

(*) Séance du 15 février 1965.

(1) Avec le concours des National Institutes of Health, Bethesda, Md., U. S. A. (Grant n° H-6926).

(2) L. Mester, E. Moczar, G. Medgyesi et K. Laki, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3210.

(3) L. Mester, E. Moczar, G. Vass et L. Szabados, *Proceedings of the N. A. T. O. Advanced Study Conference*, University of St. Andrews, 1964, Pergamon Press (sous presse).

(4) F. G. Fischer et H. Dörfel, *Hoppe Seyler's Z.*, 297, 1954, p. 164; 302, 1955, p. 10.

(5) R. Kuhn et H. J. Leppelmann, *Ann.*, 611, 1958, p. 256.

(6) C. Rimington, *Biochem. J.*, 34, 1940, p. 931.

(7) L. Mester, E. Moczar et K. Laki, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 307.

(8) K. Laki, dans J. E. Flynn, *Blood clotting and Allied Problems*, New York, Josiah Macy, Jr. Foundation Publications, 1951, p. 217.

(9) S. Szàra et D. Bagdy, *Biochim. Biophys. Acta*, 11, 1953, p. 313.

(10) N. Chandrasekhar, A. Osbahr et K. Laki, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 15, 1964, p. 182.

(11) K. Laki et N. Chandrasekhar, *Nature*, 197, 1963, p. 1267.

(Institut de Chimie des Substances naturelles, C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

CYTOCHIMIE. — *Mise en évidence par des techniques cytochimiques et la microscopie électronique d'acide désoxyribonucléique dans les mitochondries et les proplastes d'*Allium cepa (1). Note (*) de M. **Yoshio Yotsuyanagi** et Mlle **Claudie Guerrier**, présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

Après application de la technique de coloration élective d'acide désoxyribonucléique (DNA) sur les coupes ultrafines des cellules de jeunes racines d'*Allium cepa*, l'examen au microscope électronique révèle, au sein des mitochondries et des proplastes, une ou parfois plusieurs régions contenant du DNA. Le résultat du traitement à la désoxyribonucléase confirme cette observation.

En 1960, nous avons décrit une technique de coloration élective d'acide désoxyribonucléique (DNA) pour la microscopie électronique; technique qui nous a permis l'identification cytochimique des chromosomes de la levure (2). Nous avions alors remarqué fréquemment que la même technique révélait, à l'intérieur des mitochondries et des proplastes des cellules de jeunes racines d'*Allium cepa*, — notre matériel de référence pour la mise au point technique, — une ou deux zones denses aux électrons et parfois davantage [*voir* la figure 6 de (2)]. Cependant, la réaction n'ayant pas été aussi constante au niveau des organites cytoplasmiques qu'au niveau de la chromatine nucléaire, nous faisions une réserve quant à l'identification définitive.

Après des essais d'amélioration technique, nous sommes récemment parvenus à une parfaite régularité de la réaction; l'ensemble des résultats nous a permis de conclure qu'il s'agit bien des DNA mitochondrial et plastidial, dont la description fait actuellement l'objet d'un nombre toujours croissant de publications [pour le DNA mitochondrial, *voir* (3) à (10); pour le DNA plastidial, dont les publications sont trop nombreuses, *voir* (10)].

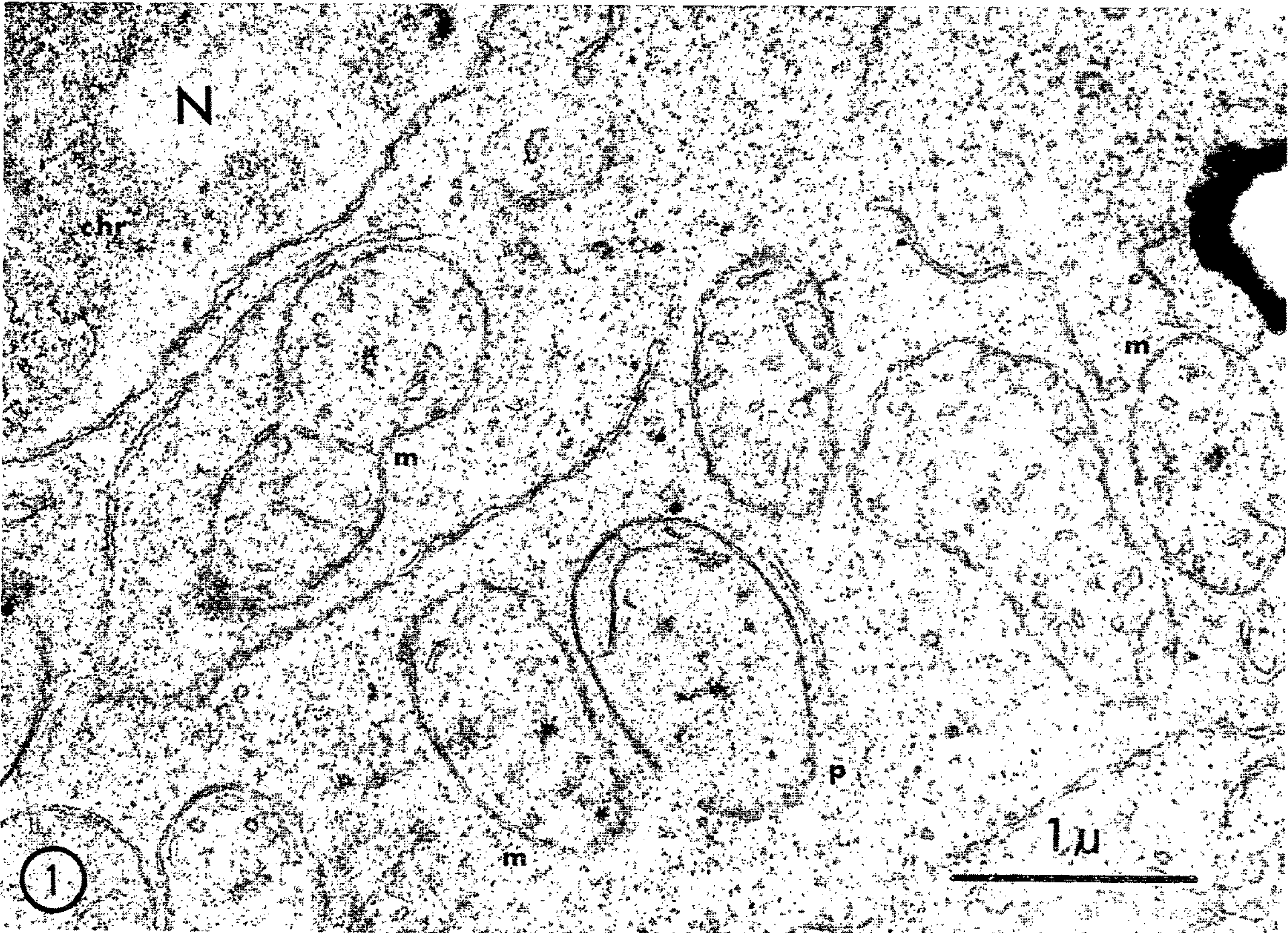
Explication des Figures.

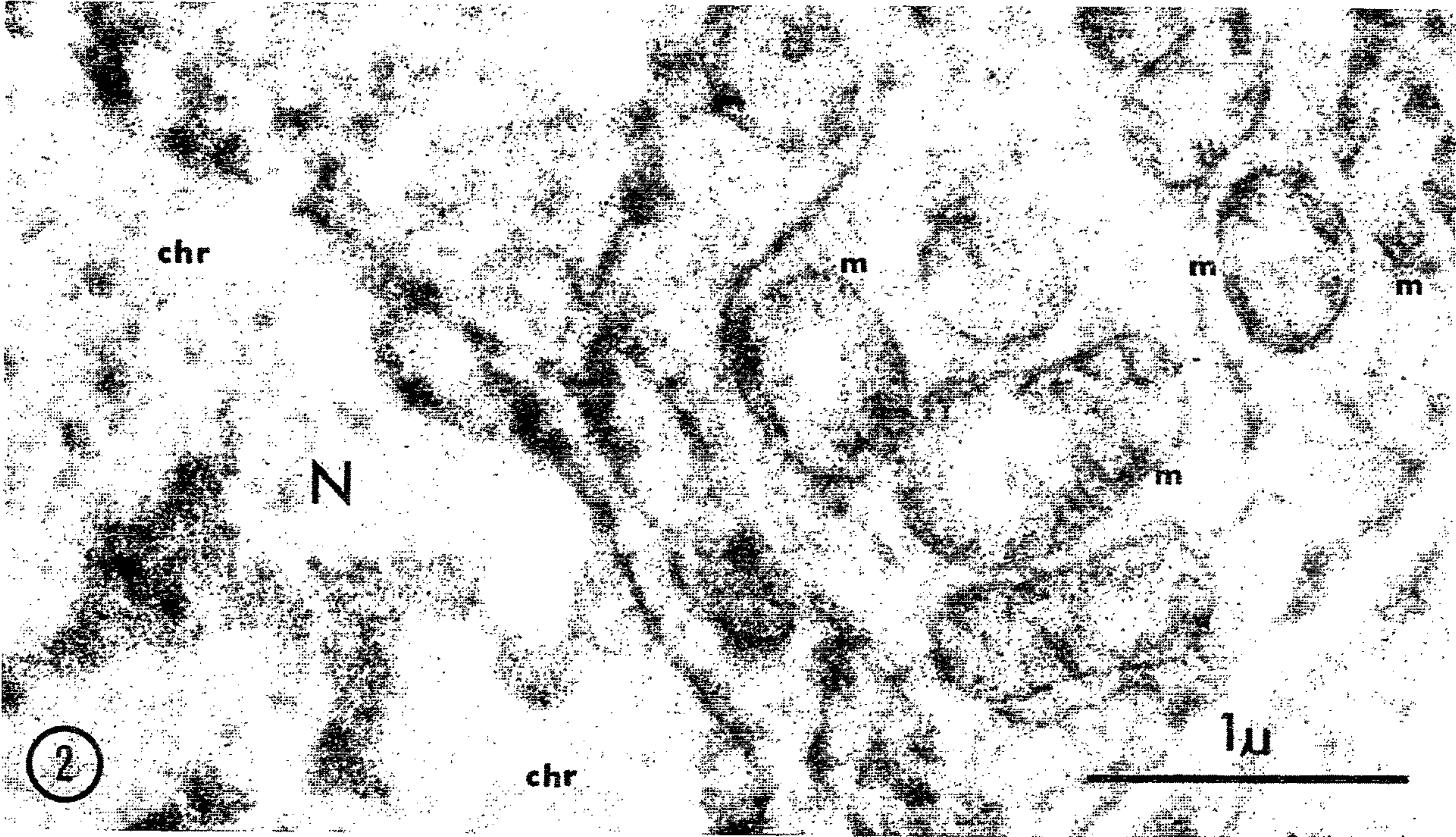
Fig. 1. — Portion d'une cellule de jeune racine d'*Allium cepa*, après la coloration ribonucléase-acétate d'uranyle. Remarquer la présence d'un petit agrégat dense aux électrons dans la région centrale de chaque mitochondrie marquée par (m) et d'un proplaste marqué par (p). Comparer l'aspect de cet agrégat avec celui de la chromatine (chr) dans le noyau (N) (G × 30 000).

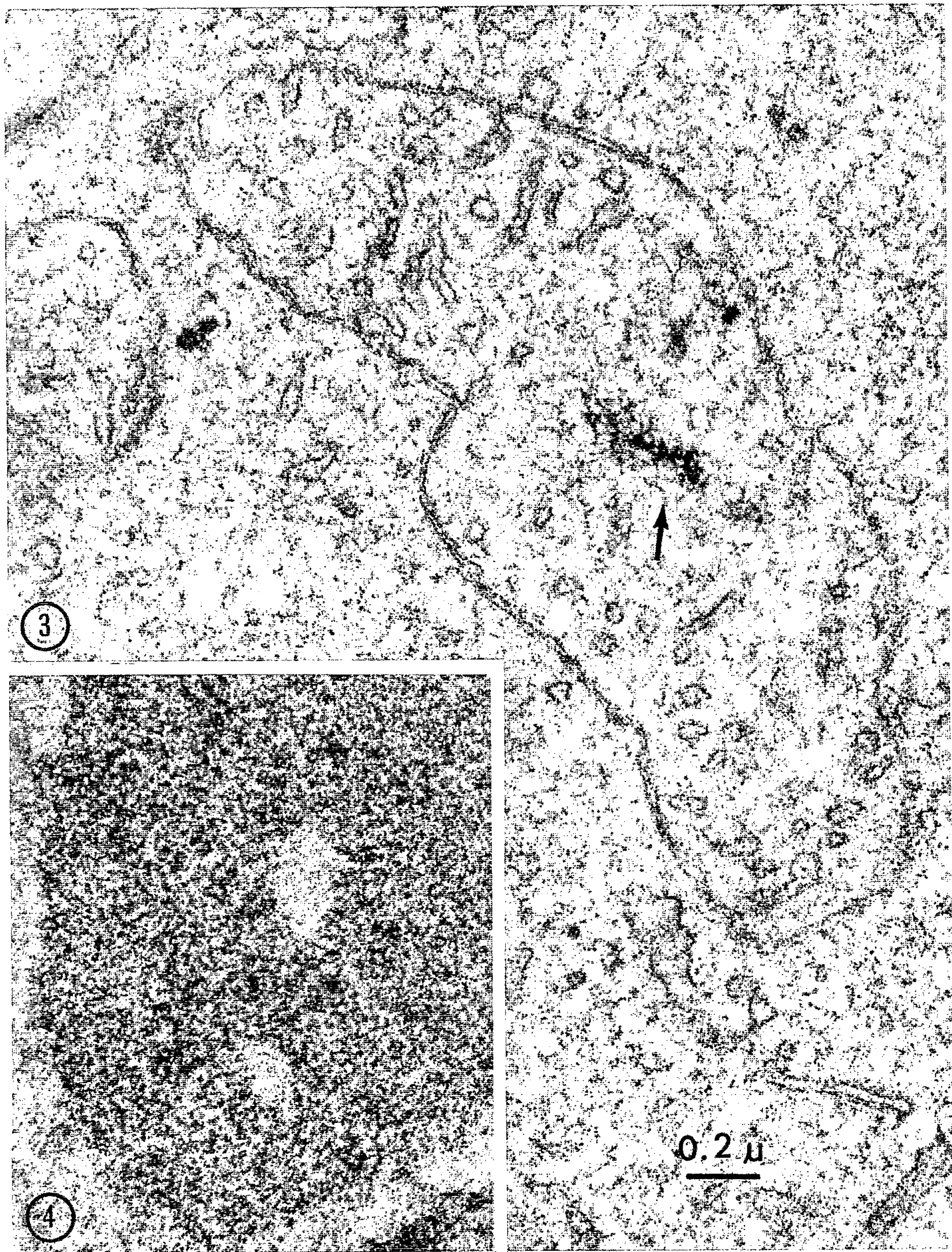
Fig. 2. — Portion d'une cellule, après la digestion à la désoxyribonucléase. Remarquer l'aspect vide de la chromatine (chr) dans le noyau (N) et la présence de petites régions vides dans les mitochondries marquées par (m) (G × 35 000).

Fig. 3. — Une mitochondrie après la coloration ribonucléase-acétate d'uranyle. La flèche indique la localisation du DNA mitochondrial (G × 60 000).

Fig. 4. — Portion d'un chromosome, après la coloration ribonucléase-acétate d'uranyle. Comparer son aspect avec celui du DNA mitochondrial de la figure 3 (G × 60 000).


N
chr
m
m
m
p
m
1μ
1


chr
m
m
m
N
m
1μ
2
chr


3
4
0,2 µ

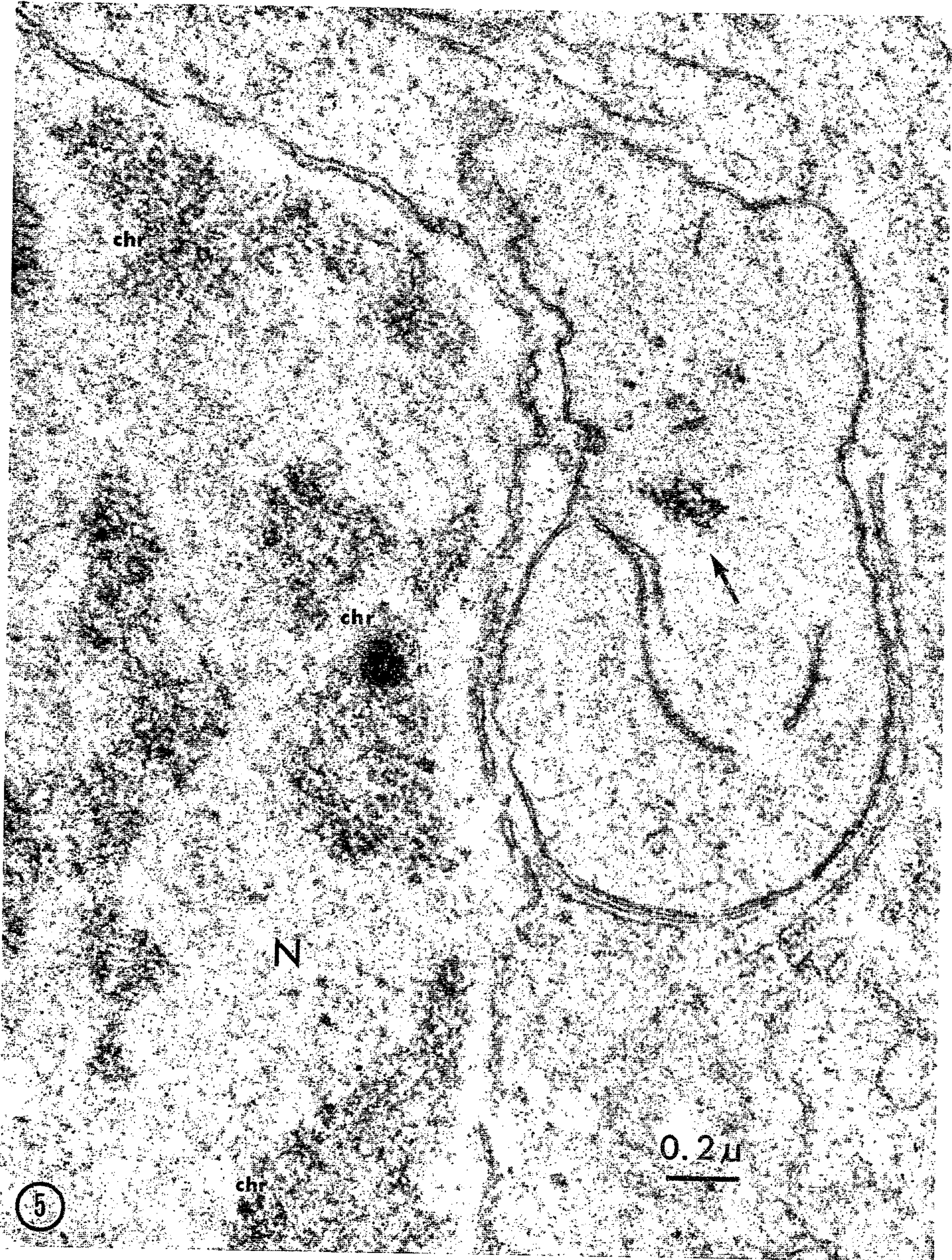
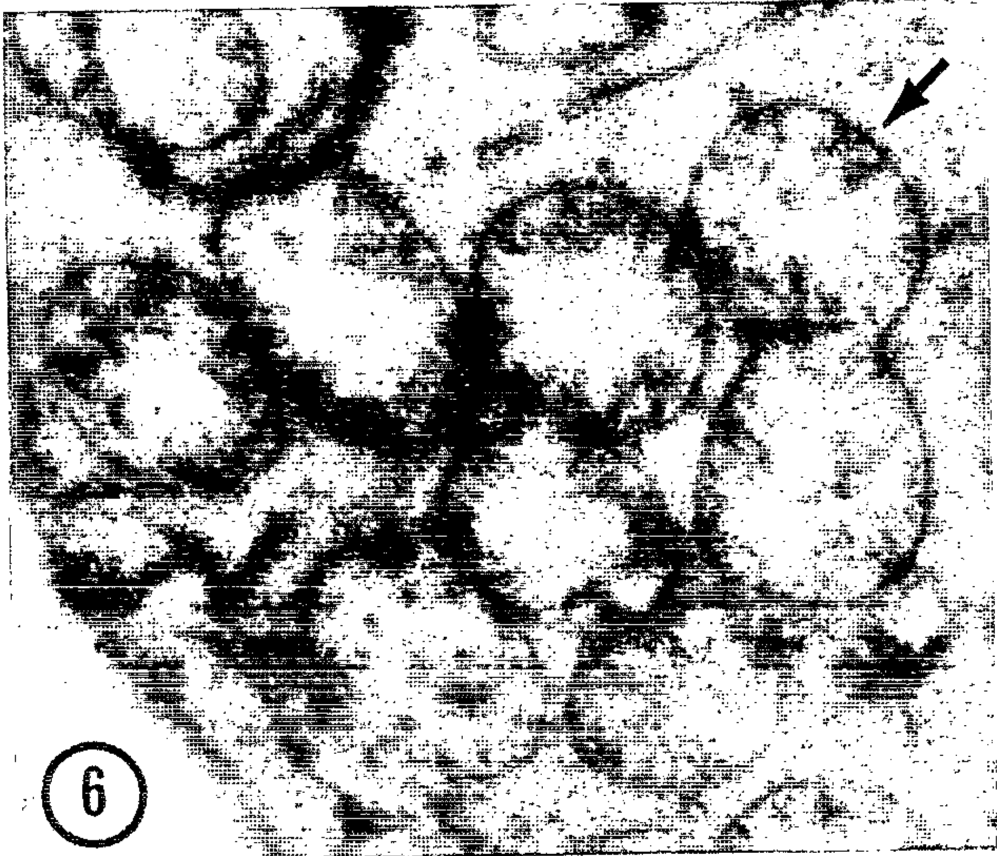
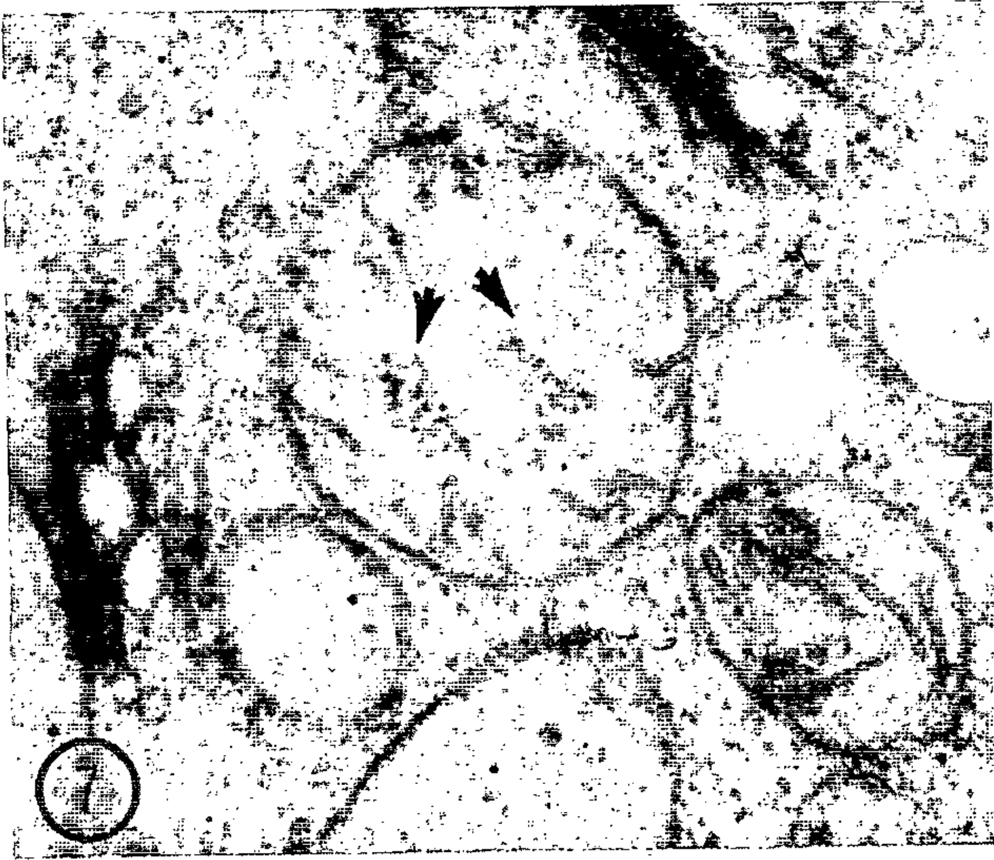
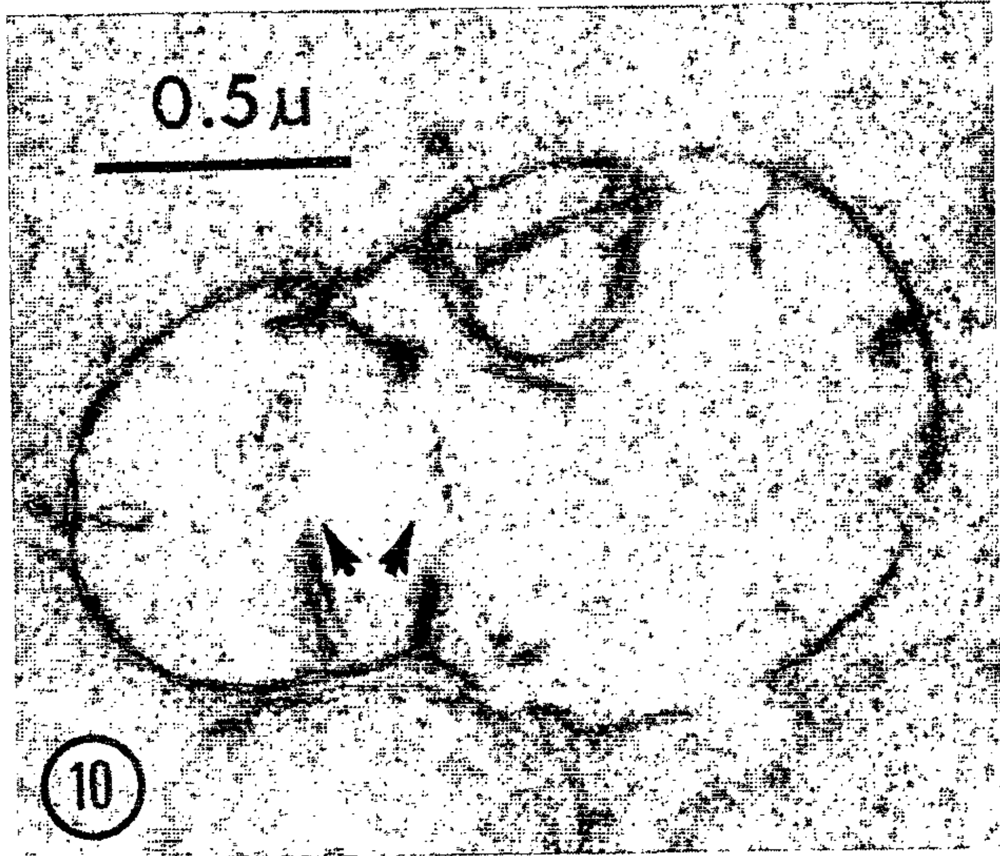

chr
chr
N
chr
0.2 μ
5

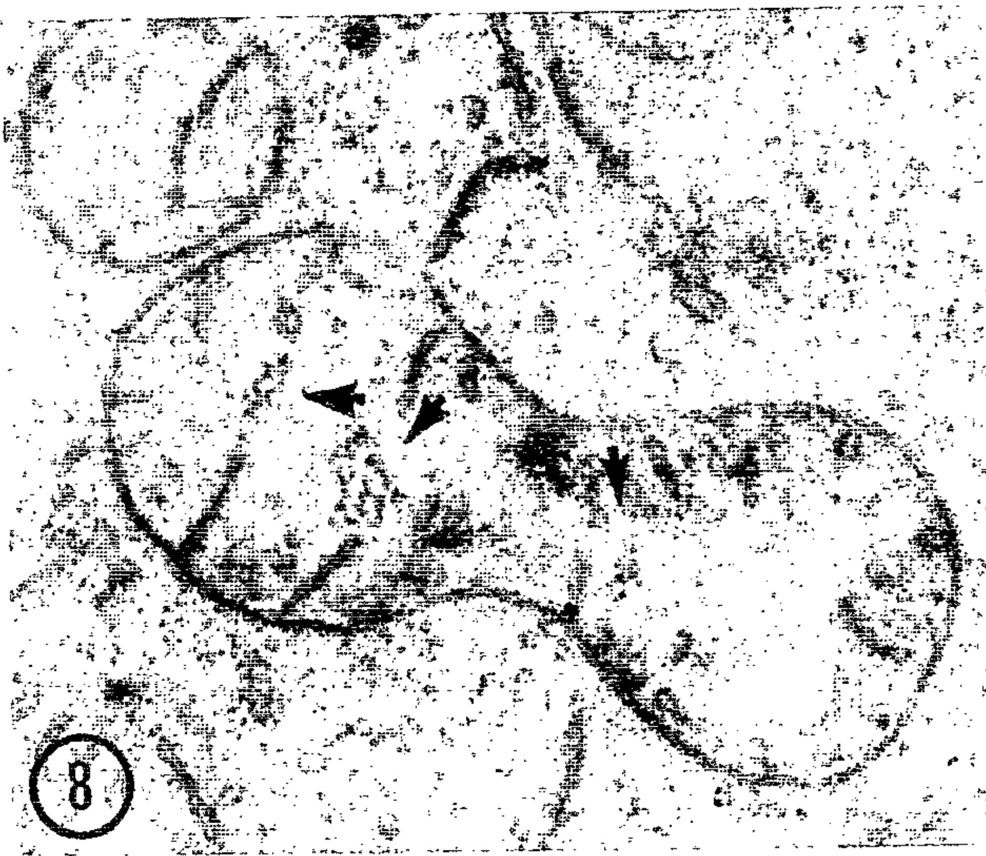
PLANCHE IV.











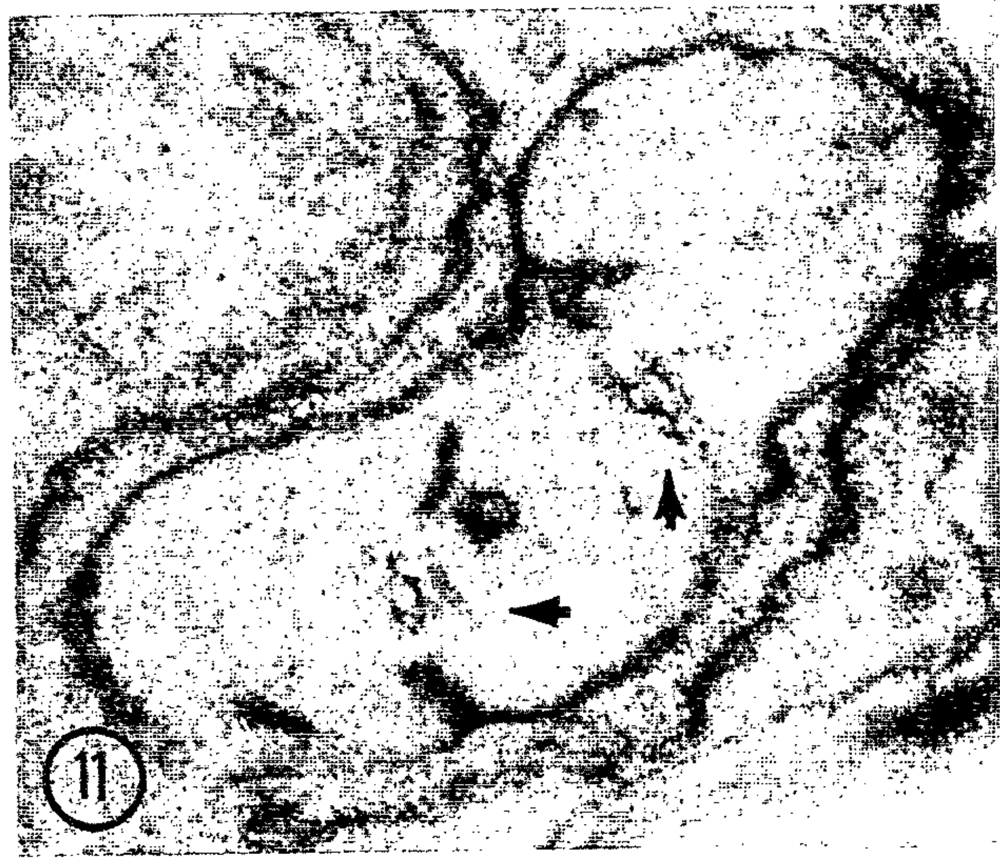


Fig. 5. — Portion d'un noyau (N) *à gauche* et un proplaste *à droite*. La flèche indique la localisation du DNA plastidial. Remarquer la similitude d'aspect entre celui-ci et la chromatine (chr) dans le noyau (G × 60 000).

Fig. 6. — Mitochondries après la digestion à la désoxyribonucléase. Remarquer l'aspect vide des régions centrales des mitochondries (G × 30 000).

Fig. 7 et 8. — Mitochondries après la coloration ribonucléase-acétate d'uranyle. Pour l'ordre hypothétique de la replication du DNA (flèche), suivre les figures 3, 7 et 8. Comparer la localisation du DNA dans la mitochondrie suggérant la figure de division (*fig.* 8, au centre) avec la localisation des régions vides dans la mitochondrie de forme analogue (flèche) de la figure 6 (G × 40 000).

Fig. 9, 10 et 11. — Proplastes après la coloration ribonucléase-acétate d'uranyle. Pour l'ordre hypothétique de la replication du DNA plastidial (flèche), suivre les figures 5, 9, 10 et 11 (G × 40 000).

Nos arguments sont fondés sur l'étude comparée de l'aspect des organites cytoplasmiques et de la chromatine nucléaire dans les trois conditions expérimentales suivantes : 1° après différents modes de fixation au permanganate de potassium; 2° après coloration ribonucléase-acétate d'uranyle ([2]); 3° après digestion par la désoxyribonucléase.

1. *Effet de différentes conditions de fixation.* — Les cellules de jeunes racines d'*Allium cepa* sont fixées par le permanganate de potassium dans les trois conditions suivantes : à 0,6 % dans le tampon Millonig pH 7,2 pendant 30 à 45 mn à 4°C; à 2 % dans l'eau distillée pendant 2 h à la température ambiante; à 5 % dans l'eau distillée pendant 1 h 30 mn à la température ambiante. L'inclusion est faite dans l'Epon.

La densité aux électrons de la chromatine varie, en fonction de ces trois conditions choisies : elle est, par rapport au reste du noyau, plus faible à 0,6 % de permanganate, égale ou légèrement supérieure à 2 %, et enfin plus élevée à 5 %. On assiste ainsi, en augmentant la concentration du fixateur, à un renversement progressif du contraste de la chromatine, passant d'une image « négative » à une image « positive » [([11]), ([12])].

A l'intérieur des mitochondries et des proplastes, généralement au centre de ces organites, on reconnaît une ou parfois plusieurs régions réagissant de la même manière vis-à-vis du fixateur. A 0,6 %, ces régions se présentent comme des vides, dans lesquels cependant on peut parfois observer la présence de fibrilles ou de précipités fins. A 2 %, il n'est plus possible d'identifier ces régions, la densité aux électrons du matériel de fond étant partout uniforme au sein des organites cytoplasmiques. La fixation à 5 % de permanganate permet de retrouver de nouveau les régions correspondantes, la densité pouvant être souvent particulièrement élevée à leur niveau.

Ce parallélisme des données fait déjà allusion à l'identité possible du matériel présent au niveau de la chromatine nucléaire et des zones centrales des deux organites cytoplasmiques.

2. *Effet de la coloration ribonucléase-acétate d'uranyle.* — Cette coloration élective du DNA, dont la description détaillée a été donnée dans une Note précédente ([2]), augmente le contraste de la chromatine nucléaire,

quelle que soit la concentration du permanganate utilisé préalablement pour la fixation [*fig.* 1, 4, 5 et (2), *fig.* 6].

En même temps, la coloration met en évidence, dans les régions centrales des mitochondries et des proplastes, de petits agrégats de fines fibrilles denses aux électrons (*fig.* 1, 3, 5, 7, 8, 9, 10 et 11). Le résultat est absolument constant, lorsqu'on utilise, comme matériel de départ, les coupes provenant des fixations à 2 et 5 % de permanganate. Après fixation par la solution à 0,6 %, la coloration ne produit pas d'effet appréciable, à l'exception des rares cas dont l'un est présenté dans une figure publiée précédemment [(2), *fig.* 6)]. L'irrégularité de la réaction dans ce cas précis serait plutôt imputable à une préservation insuffisante du DNA par le fixateur à faible concentration.

3. *Effet de la digestion à la désoxyribonucléase.* — Pour l'observation décrite dans le présent paragraphe, nous ne retiendrons que des matériels fixés à 2 et 5 % de permanganate; la raison en est évidente après ce que nous venons d'écrire à la fin du paragraphe 2. Le traitement à la désoxyribonucléase (13) ne laisse subsister, à la place de la chromatine nucléaire, qu'un vide où aucun élément n'est plus décelable (*fig.* 2); il fait apparaître aussi, à l'intérieur des mitochondries et des proplastes, des zones centrales à aspect vide (*fig.* 2 et 6), image d'ailleurs très similaire de celle obtenue par la simple fixation à 0,6 % de permanganate.

Il faut souligner ici la spécificité de cette action enzymatique, aucune autre structure cellulaire ne paraissant en effet touchée par le traitement; spécificité encore confirmée par une expérience de contrôle où les coupes ayant subi des traitements identiques, — l'enzyme seule étant omise de la solution, — ne montrent aucune perte de matériel au niveau de la chromatine nucléaire et des organites cytoplasmiques.

On peut donc résumer, en trois points, les caractéristiques du matériel présent dans les régions centrales des mitochondries et des proplastes : 1° réaction vis-à-vis des différentes conditions de fixation au permanganate semblable à celle de la chromatine nucléaire; 2° réaction positive à la coloration élective du DNA; 3° digestibilité spécifique par la désoxyribonucléase. Il est alors permis d'identifier ce matériel au DNA (14).

L'observation de plusieurs sites de DNA dans un même organite pourrait, en accord avec certaines données récentes [(4), (7), (15)], suggérer l'image d'une replication du DNA. Toutes réserves étant faites sur la validité d'une telle interprétation des images cytologiques, nous présentons éventuellement, dans l'ordre chronologique hypothétique, les figures 7 et 8 ainsi que les figures 9, 10 et 11, comme images suggérant cette replication, respectivement chez les mitochondries et chez les proplastes.

Si cette interprétation se révélait exacte, les problèmes de la continuité génétique des organites cytoplasmiques et de l'hérédité non-chromosomique pourraient être abordés dans une perspective nouvelle, en termes de biologie moléculaire.

Ajoutons pour terminer qu'en modifiant les techniques décrites dans la présente Note, nous avons pu mettre en évidence du DNA dans les mitochondries de la levure; ceci fait l'objet d'une publication séparée ([16]).

(*) Séance du 15 février 1965.

([1]) Ce travail a bénéficié de l'aide de la Convention de Recherche (n° 63-FR-127) de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique, Comité Biologie moléculaire.

([2]) Y. YOTSUYANAGI, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1522.

([3]) G. F. KALF, *Biochemistry*, 3, 1964, p. 1702.

([4]) D. J. L. LUCK et E. REICH, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 52, 1964, p. 931.

([5]) M. NASS et S. NASS, *J. Cell. Biol.*, 19, 1963, p. 593 et p. 613.

([6]) S. NASS et M. NASS, *J. Nat. Cancer Inst.*, 33, 1964, p. 777.

([7]) J. A. PARSONS, *J. Cell. Biol.*, 23, 1964, p. 70 A.

([8]) G. E. STONE et O. L. MILLER Jr., *J. Cell Biol.*, 23, 1964, p. 89 A.

([9]) H. SWIFT, N. KISLEV et L. BOGORAD, *J. Cell Biol.*, 23, 1964, p. 91 A.

([10]) A. GIBOR et S. GRANICK, *Science*, 145, 1964, p. 890.

([11]) H. H. MOLLENHAUER, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 6, 1959, p. 431.

([12]) Y. YOTSUYANAGI, *J. Ultrastructure Res.*, 7, 1962, p. 121.

([13]) Séjour des coupes à la surface de la solution de désoxyribonucléase à 2 mg/ml dans le tampon acétate pH 5,8 contenant 10^{-3} M de $MgSO_4$, soit pendant 7 h à 37°C, soit pendant 17 h à 4°C suivies de 7 h à 37°C.

([14]) Les résultats du traitement à la désoxyribonucléase ne conduisent pas nécessairement à admettre que, *in situ*, le DNA soit présent seul, au sein des organites cytoplasmiques, sans former de complexe avec une protéine. Il est en effet possible que la partie protéique de cette éventuelle désoxyribonucléoprotéine ait déjà disparu de la coupe ultrafine, avant même la digestion enzymatique, en raison de la très forte action extractive du permanganate de potassium.

([15]) B. G. T. POGO et A. O. POGO, *J. Cell Biol.*, 22, 1964, p. 296.

([16]) P. P. SLONIMSKI, H. JAKOB et Y. YOTSUYANAGI, dans le Symposium *Cytoplasmic Units of Inheritance*, Montréal, 1964 (en préparation).

(*Laboratoire de Génétique physiologique du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Cristallisation d'une protéine antifongique à partir des jus de culture d'une bactérie isolée du sol.* Note (*) de MM. **Thadée Staron**, **Claude Allard** et **Nguyen Dat Xuong**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Une protéine d'un faible poids moléculaire, possédant des propriétés antifongiques intéressantes, a été cristallisée à partir des jus de culture d'une bactérie isolée du sol.

A partir des jus de culture d'une bactérie isolée du sol, nous avons cristallisé une protéine de faible poids moléculaire possédant des propriétés antifongiques prononcées sur un grand nombre de champignons parasites de l'homme, des animaux, des végétaux et sur des levures.

Morphologie et physiologie de la bactérie productrice. — La bactérie productrice de l'antibiotique est une bactérie gram +, aérobie, ciliée et mobile, sporulée à spores terminales non déformantes. Elle est douée d'un grand polymorphisme et se présente sous forme de bâtonnets de 3 μ ou de cocobacilles de 1,5 μ. Elle se cultive bien sur tous les milieux naturels et donne rapidement un voile important à la surface de ceux-ci.

Parmi les sources d'azote utilisées : les nitrates, l'ammoniaque, l'urée, ainsi que les acides aminés suivants : alanine, thréonine, acide aspartique, acide glutamique, proline, histidine, arginine permettent une croissance très abondante, alors que la cystéine, la méthionine, la tyrosine, la lysine sont faiblement consommées. Par contre, le glycocolle, la sérine, la phénylalanine, la leucine, la valine, le tryptophane ne permettent aucune croissance et, par conséquent, ne peuvent pas servir de source exclusive d'azote.

En ce qui concerne les sources hydrocarbonées : le glucose, le fructose, le xylose, l'arabinose, le saccharose, l'amidon, l'inositol, le sorbitol, le mannitol, la pectine, le glycérol et le lactate de sodium sont consommés avec de bons rendements, alors que le galactose et le lactose ne sont pas métabolisés.

Signalons encore que la bactérie excrète en abondance, dans les milieux de culture, une catalase et une invertase très actives et qu'elle produit de grosses quantités d'acide propionique.

Milieu de production et conditions de culture. — L'antibiotique a été produit sur pomme de terre nutritive préparée selon le procédé suivant : les pommes de terre épluchées (200 g par litre d'eau), sont mises à bouillir pendant 20 mn, puis elles sont filtrées sur étamine afin d'éliminer la pulpe. Au jus, on ajoute 20 g par litre de saccharose et 3 g par litre de « corn steep ». Le milieu est réparti en boîtes de Roux de 1 l., à raison de 300 ml par boîte, puis autoclavé 20 mn à 118°C. L'ensemencement

des boîtes est fait avec une suspension d'une culture de la bactérie de 24 h. La culture est réalisée à 27°C et sa durée est de 8 jours.

Méthode de titrage de l'antibiotique et spectre antifongique *in vitro*. — Le titrage de l'antibiotique est réalisé par la méthode des dilutions en milieu liquide. Les levures sont éprouvées en eau peptonée glucosée. Quant aux champignons, ils sont éprouvés sur un milieu de culture que nous avons mis au point, à cet effet, qui permet une bonne croissance de tous les microorganismes utilisés et qui a la composition suivante : glucose, 20 g; peptone, 6 g; extrait de levure, 1 g; « corn steep », 4 g; NaCl, 0,5 g; $MgSO_4$, $7H_2O$, 0,5 g; KH_2PO_4, 1 g; $FeSO_4$, $7H_2O$, 10 mg; eau distillée q. s. pour 1 l. Lorsque tous les éléments sont dissous, le milieu est filtré, amené à pH 6,5 avec Na_2CO_3, réparti en tubes à essais, puis stérilisé 10 mn à 110°C.

Les champignons pathogènes de l'homme et des animaux sont incubés à 37°C et les parasites végétaux à 25°C. Les lectures sont faites après 48 h, 4 et 8 jours de culture.

En opérant dans ces conditions, les doses d'antibiotique minimales, inhibitrices exprimées en millicentigrammes par millilitre de milieu de culture sont les suivantes : *Trichophyton, mentagrophytes*, 20; *Microsporum canis*, 20; *Blastomyces dermatidis*, 5; *Sporotrichum shencki*, 5; *Madurella mycetoni*, 20; *Aspergillus fumigatus*, 300; *Endothia parasitica*, 0,6; *Cercospora musæ*, 2,5; *Rhizoctonia violacea*, 75; *Rhizoctonia solani*, 10; *Phoma betæ*, 2,5; *Sclerotinia sclerotiorum*, 20; *Pythium ultimum*, 5; *Fusarium roseum*, 300; *Cercospora beticola*, 1,25; *Aspergillus flavus*, 300; *Venturia pirina*, 1,25; *Ustilago zeæ*, 10; *Colletotrichum lindemuthianum*, 40; *Ascochyta pisi*, 1,25; *Phacidiopycnis furfuracea*, 1,25; *Monilia lava*, 0,3; *Monilia fructigena*, 75; *Phytophtora infestans*, 2,5; *Saccharomyces cerevisiae*, 2; *Candida albicans*, 10; *Candida krusei*, 20; *Cryptococcus néoformans*, 1,25.

Isolement et purification de l'antibiotique. — *a. A partir du jus de culture.* — Le jus est concentré 5 fois sous pression réduite, après filtration sur étamine. A la fraction ainsi concentrée, on ajoute 2 volumes d'acétone et élimine le volumineux précipité apparu, par filtration sur laine de verre. Le filtrat est concentré sous vide pour chasser l'excès d'acétone; à la fraction de queue restante, on ajoute 2 volumes d'acétate d'éthyle et agite vigoureusement : lorsque les deux liquides se séparent, à l'interphase apparaît un précipité blanc qui sera recueilli par centrifugation. Ce précipité est séché, redissous à chaud dans un minimum d'éthanol à 95 % : l'antibiotique cristallise au cours du refroidissement.

b. A partir du voile bactérien. — Les bactéries, récoltées sur étamine, sont broyées dans l'acétone aqueuse à 30 %, l'insoluble étant éliminé par filtration; on effectue ensuite les mêmes manipulations que pour le jus.

CARACTÉRISTIQUES PHYSICOCHIMIQUES. — L'antibiotique se présente sous forme de microscopiques cristaux incolores, solubles dans l'eau et la diméthylformamide, légèrement solubles dans le méthanol et l'éthanol et insolubles dans l'acétate d'éthyle, l'éther et l'éther de pétrole. Il possède des propriétés tensioactives importantes et présente la particularité de coaguler à chaud et de se redissoudre à froid. La réaction du biuret est positive bien qu'aucun groupement aminé libre ne soit décelable avant hydrolyse. Son pH isoélectrique est de 3,25 et il se comporte de façon homogène à l'électrophorèse. En outre, il ne dialyse pas.

L'analyse élémentaire donne les résultats suivants : N 13,61 %; C 51,50 %; H 8,10 %; O 26,5 % par différence.

Après hydrolyse en tube scellé dans HCl 6 N, pendant 20 h, à 110°C et après chromatographie, on identifie les acides aminés suivants : acide aspartique, 12,8 %; asparagine, 16,8 %; acide glutamique, 15,4 %; sérine, 10,1 %; proline, 15,1 %; tyrosine, 29,2 %; leucine, 0,5 %; alanine, 0,5 %. En considérant que l'antibiotique ne contient qu'un résidu de leucine et qu'un résidu d'alanine, le poids moléculaire calculé est de 22 600. Déterminé sur colonne de Séphadex G 200 avec comme marqueurs : l'alcool-déshydrogénase de levure (P. M. 126 000), le peroxydase (P. M. 40 000) et le cytochrome C (P. M. 12 400), le poids moléculaire se situe aux environs de 24 500 ± 10 %.

TOXICITÉ. — Chez la Souris, par voie intrapéritonéale, la DL_{50} est de 10 mg par kilogramme de poids vif. Les animaux morts présentent d'énormes distentions intestinales ainsi qu'une dégénérescence hépatique prononcée. La succinodéshydrogénase hépatique se trouve très inhibée alors que l'arginase et la catalase ne sont pas affectées.

(*) Séance du 15 février 1965.

(*Service de Biochimie*
de la Station Centrale de Pathologie végétale, Versailles
et *Institut de Chimie des Substances naturelles,*
Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

MICROBIOLOGIE. — *Intervention des bactéries anaérobies dans le cycle de l'or.* Note (*) de Mlle **Yvette Parès**, présentée par M. André Romain Prévot.

Deux germes anaérobies, *Clostridium regulare* et *Cl. irregularis* possèdent une faible action dissolvante sur l'or.

Nous avons déjà montré que les bactéries aérobies, tant hétérotrophes qu'autotrophes, étaient capables de faire passer l'or en solution [(3), (4)]. Il nous a semblé intéressant de rechercher quel serait le comportement des germes anaérobies, et ceci pour deux raisons principales. D'une part les germes anaérobies produisent, du fait de leur métabolisme, de très nombreuses substances parmi lesquelles pourraient se trouver des complexants de l'or. D'autre part, ayant déjà obtenu, par ailleurs, une solubilisation de l'or en milieu oxydant (3), il était utile de savoir si cette solubilisation se produirait aussi dans un milieu biologique très réducteur. Les souches utilisées dans nos expériences sont deux *Clostridium* : *Cl. regulare* et *Cl. irregularis* (5).

Les essais sont effectués sur or pur, en poudre, dans des fioles de 1 l à très long col, contenant 1000 ml de milieu de culture et 20 mg d'or. Les milieux utilisés sont des décoctions végétales préparées à partir de feuilles séchées de *Prosopis juliiflora*, *Tevetia nereifolia*, *Combretum micranthum* (Kinkeliba), *Eucalyptus* sp., *Musa sinensis* (bananier), à raison de 2,5 g de feuilles sèches par litre.

Ces décoctions sont utilisées telles quelles ou additionnées de « réductose » (Serlabo). Les cultures se développent à l'obscurité à une température de 26-28°.

Après trois semaines de culture, les premières analyses sont pratiquées selon la technique à la rhodanine que nous avons utilisée dans nos essais (2). Elles sont poursuivies ensuite à raison de deux par semaine.

Les résultats de ces analyses montrent que de l'or passe en solution. Le pouvoir dissolvant des deux germes anaérobies, sans être élevé, n'est cependant pas négligeable. Le taux de dissolution atteint, suivant les jours, de 0,10 à 1,5 mg/l. Les valeurs les plus fréquentes étant 0,25 et 0,50 mg/l. On n'observe pas de différence, en ce qui concerne la mise en solution de l'or, entre les milieux additionnés de « réductose » et les autres, utilisés tels quels.

Les mesures de pH montrent que *Cl. regulare* et *Cl. irregularis* se développent en milieu acide car les valeurs moyennes, en cours de culture, sont comprises entre 4,7 et 5,2 pour *Cl. regulare*, entre 4,9 et 5,9 pour *Cl. irregularis*. On peut donc en conclure que la dissolution de l'or est possible en milieu acide et très réducteur.

Ces essais mettant en jeu la décomposition de matières végétales sous l'influence des bactéries et aboutissant à une mise en solution de l'or rejoignent, par leurs résultats, l'observation très intéressante de Lungwitz faite à une date déjà ancienne (1). Cet auteur avait obtenu une dissolution de l'or en mélangeant ce métal à des végétaux en décomposition mais n'avait pas recherché ensuite la part qui revenait, dans ce phénomène, aux micro-organismes.

Les essais effectués avec *Cl. regulare* et *Cl. irregularis* permettent de dégager les conclusions suivantes :

1° Des matières organiques végétales, d'origine variée, peuvent donner, au cours de leur décomposition par voie bactérienne, des substances permettant la mise en solution de l'or.

2° La solubilisation de l'or peut être obtenue en milieu acide et très réducteur.

De nouveaux essais, mettant en jeu d'autres milieux de culture, seront entrepris car nous avons montré précédemment que le pouvoir dissolvant des bactéries vis-à-vis de l'or est fonction de substances nutritives fournies au départ. Ces substances orientent le métabolisme des souches de telle sorte qu'il y a ou non production de substances capables de complexer l'or. Les deux *Clostridium* que nous avons étudiés n'ont peut-être pas trouvé dans les milieux de culture sur lesquels ils ont été cultivés, les conditions optimales qui leur auraient permis d'exprimer au maximum leurs potentialités vis-à-vis de la mise en solution de l'or.

(*) Séance du 8 février 1965.

(1) E. Lungwitz, *Z. prakt. Geol.*, 8, 1900, p. 71-74.
(2) R. Martinet, *Bull. du B. R. G. M.*, 2, 1961, p. 47-61.
(3) Y. Parès, *Ann. Inst. Pasteur*, 107, 1964, p. 576-577.
(4) Y. Parès et R. Martinet, *Bull. du B. R. G. M.*, 3, 1964, p. 1-29.

(5) Les deux souches de Clostridium nous ont été fournies par M. le Professeur Prévot, Chef du Service des Anaérobies de l'Institut Pasteur.

(*Faculté des Sciences, Dakar-Fann, Sénégal.*)

VIROLOGIE. — *Isolement et propriétés d'une souche mutante du virus de la mosaïque du Tabac se multipliant aux températures supra-optimales* (1). Note (*) de Mlle **Geneviève Lebeurier** et M. **Léon Hirth**, présentée par M. Roger Gautheret.

La souche LB du virus de la mosaïque du Tabac (V.M.T.) est une souche « chaude » isolée, par passages successifs à des températures élevées, à partir de la souche sauvage du V.M.T. Son rendement en virions aux températures dites supra-optimales est 10 à 30 fois plus élevé que celui de la souche initiale.

Les températures supra-optimales inhibent la multiplication du virus de la mosaïque du Tabac (V. M. T.) tout en provoquant l'apparition de particules provenant de l'agrégation, en l'absence de RNA viral, d'unités de structure protéique (2). Ces mêmes températures semblent agir directement sur les processus impliqués dans la multiplication du virus et non pas seulement par leur action sur le métabolisme de la cellule hôte (3). L'isolement et l'étude des propriétés d'une souche de V. M. T. se multipliant aux températures supra-optimales ont permis de confirmer ce dernier point et d'envisager une explication du mode d'action de ces températures.

Matériel et méthodes. — Des feuilles de *Nicotiana tabacum* variété Judy Pride sont inoculées avec une suspension de V. M. T. purifié (souche sauvage) ayant un optimum de multiplication situé aux environs de 24° (4). Des disques sont découpés à l'emporte-pièce dans ces feuilles et déposés dans des fioles à toxine contenant un milieu minéral de Knop dilué au 1/3 et stérile. Les fioles sont maintenues à la température de 28° selon le dispositif classiquement utilisé. Après 5 jours de survie, les disques sont prélevés, congelés et broyés suivant la technique déjà décrite (4). Le surnageant contenant les virions est à nouveau inoculé à des diques de feuilles de Tabac qui sont traités comme il vient d'être dit mais maintenus à 30°. Le temps de survie est toujours de 5 jours, ce temps est celui qui est apparu le plus favorable pour atteindre le but que nous nous proposions. La même technique est employée pour chaque passage; les températures utilisées sont les suivantes : 32, 33, 34, 35,5, 36 et 36°,5. Entre 30 et 34°, deux passages pour chaque température ont été réalisés. Le virus a ensuite subi trois passages pour chacune des températures suivantes : 35 et 35°,5. A 36°, nous avons fait six passages successifs et enfin neuf passages à 36°,5. Au cours des 25 premiers passages, le rendement en virions a régulièrement augmenté, mais au cours des derniers passages à 36°,5, il est resté stable. A ce moment, les propriétés de la souche isolée, appelée « souche LB » ont été étudiées systématiquement.

Résultats. — *a.* On a tout d'abord comparé au moyen des techniques précédemment décrites (4), le rendement en virions des souches sauvage

et LB à 36°,5. Le tableau I montre que la souche LB se multiplie de 10 à 30 fois plus que la souche sauvage. La souche LB pouvait donc être considérée comme une souche « chaude » capable de se multiplier aux températures supra-optimales.

b. La cinétique du développement de la souche LB en fonction de différentes températures (*fig.* 1) a été établie et montre que le rendement en virions est plus faible à 24° qu'aux températures élevées. On voit nettement que les températures permettant la multiplication de la souche LB se situent dans la zone dite supra-optimale pour le développement du virus de la souche sauvage ([4]). A partir de 24° et en deçà, la multiplication du virus LB est relativement faible, or ces températures sont très compatibles avec une survie normale du matériel végétal.

TABLEAU I.

Étude du rendement en virions de deux souches de V. M. T.

Les disques sont déposés à 36°,5 durant 5 jours. La concentration de chaque inoculum pour chacune des souches est exp. 1 (630 µg/ml); exp. 2 (300 µg/ml).

	Nature de la souche.	µg d'antigène viral par disque.
Exp. 1.	Souche sauvage	134
	» LB	1290
Exp. 2.	Souche sauvage	40
	» LB	1100

Fig. 1.

c. On a montré dans une Note précédente ([2]) que la valeur du rapport des D. O. lues à 2 600 et 2 800 Å d'une suspension de virus purifié est de 1,2 quand cette suspension ne contient que des virions. Il diminue quand la suspension contient des unités de structure protéique plus ou moins agrégées et libres de RNA : la diminution de la valeur de ce rapport étant d'autant plus importante que la proportion de protéines est plus grande. On a alors purifié le virus provenant de la multiplication de la souche LB et ceci pour chacune des températures indiquées sur la figure 1. La valeur du rapport des D. O. lues à 2 600 et 2 800 Å a été calculée. Ces valeurs obtenues, et qui sont indiquées entre parenthèses après chaque température : 16° (0,80), 20° (0,80), 24° (0,94), 28° (1,08), 32° (1,10), 36° (1,12) montrent que c'est aux températures élevées que le rapport se rapproche le plus de 1,2. Ce qui est exactement l'inverse de ce qui se passe pour la souche sauvage. La température optimale de multiplication de cette nouvelle souche se situerait entre 32 et 36° alors qu'elle est de 24° pour la souche sauvage.

d. La stabilité de cette nouvelle souche a ensuite été vérifiée. Pour ce faire, la souche LB purifiée est inoculée à des disques maintenus à 24° durant 5 jours. Le virus est extrait de ces disques puis purifié selon la

technique habituelle ([2]). Il est à nouveau inoculé à un lot de disques de feuilles de Tabac parallèlement avec un deuxième lot inoculé avec la souche LB n'ayant pas subi de passage-retour à 24° (la concentration de l'inoculum est dans les deux cas de 534 μg/ml). Ces deux lots sont laissés à 36°,5 durant 5 jours. La teneur en antigène viral des deux lots

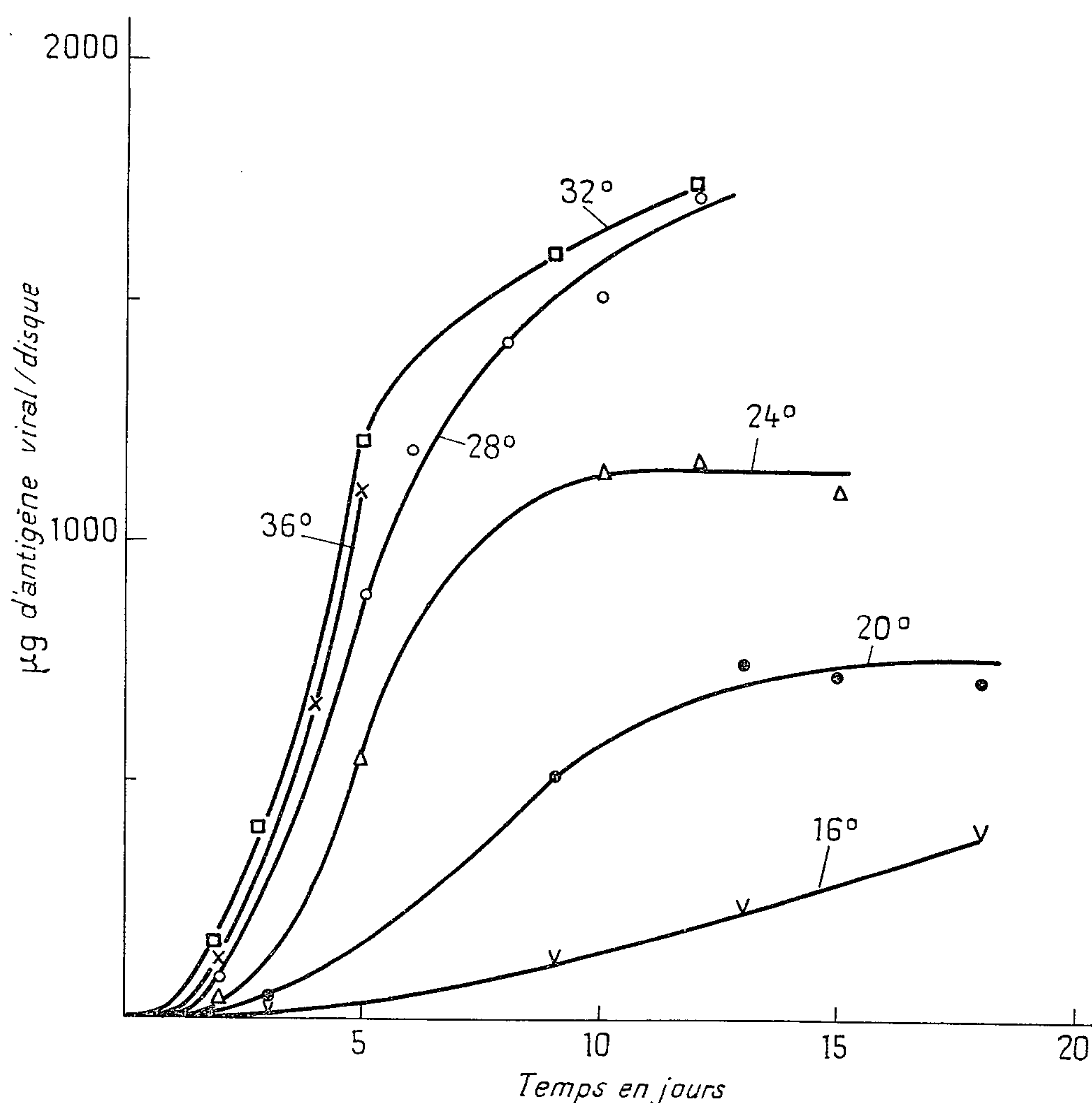


Fig. 2.

Effets de diverses températures sur la cinétique du développement du virus de la mosaïque du Tabac (souche LB).

de disques est 744 μg par disque pour la souche LB et 691 μg par disque pour la souche LB ayant subi un passage à 24°. Une observation analogue a été faite quand la souche LB s'étant multipliée pendant trois semaines, en serre à 26°, est réinoculée à des disques maintenus à 36°,5. La souche est donc une souche « chaude » stable puisqu'après avoir subi de nombreux cycles de développement à des températures infra-optimales elle se multiplie toujours activement à 36°,5.

En conclusion : 1° Les températures supra-optimales agissent sur les événements du cycle viral et non pas seulement sur le métabolisme de la cellule infectée.

2° En comparant les résultats relatés dans les Notes précédentes [(2) à (4)] et ceux exposés présentement on peut penser que les températures supra-optimales affectent la replication du RNA viral de la souche sauvage du V. M. T. : la mutation LB rendrait thermorésistant le ou les événements dont le déroulement est nécessaire à la replication de cet RNA. La synthèse des unités de structure protéique serait relativement active aux températures supra-optimales.

(*) Séance du 8 février 1965.

(1) Travail réalisé avec l'aide de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique.

(2) G. Lebeurier et L. Hirth, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2563.

(3) G. Lebeurier, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6579.

(4) G. Lebeurier et M. L. Badré, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2559.

Institut de Botanique,
7, rue de l'Université, Strasbourg
et *Département des Applications biologiques*
du Centre de Recherches nucléaires de Strasbourg.)

ERRATUMS

—

(*Comptes rendus* du 9 décembre 1964.)

Note présentée le 5 octobre 1964, de MM. *Pierre-A. Laurent* et *José de Cunha*, Existence d'un précurseur de l'α-pinène dans les feuilles de l'*Eucalyptus globulus* Lab. :

Page 4393, à la fin de la Note, *au lieu de* Université de Tananarive, Madagascar, *lire* Instituto National Investigation Industrial de Lisbonne et Université de Madagascar, Tananarive.



CANCÉROLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Culture organotypique de deux épithéliomas humains en l'absence de substratum vivant.* Note de M. **Étienne Wolff**, Membre de l'Académie, Mme **Émilienne Wolff** et M. **Yvon Croisille.**

Deux tumeurs malignes humaines de l'appareil digestif, prélevées directement sur le malade, ont fourni des souches stables de cultures organoïdes, en présence de mésonéphros, explanté *in vitro*, de l'embryon de poulet. Ces souches continuent à prospérer, l'une après 37 mois, l'autre après 16 mois de culture organotypique. Des extraits de mésonéphros n'ont pas permis, jusqu'à présent, d'assurer la survie et la prolifération des nodules cancéreux organisés, issus de ces tumeurs. Par contre, le transfert de ces souches sur des milieux nutritifs additionnés d'extraits de levure a donné de très bons résultats : les explants prolifèrent activement sur ces milieux et forment des nodules caractéristiques, qui permettent de définir une forme et une structure spécifiques des deux tumeurs. Il existe dans l'extrait de levure, de même que dans le mésonéphros vivant de poulet, des facteurs indispensables à la croissance des tumeurs organisées.

Étienne Wolff et Émilienne Wolff ont réussi à cultiver pendant une longue période deux épithéliomas humains prélevés directement au cours d'une intervention chirurgicale : une métastase hépatique d'une tumeur d'origine digestive (appelée Z 200) survit et prolifère depuis 3 ans et 1 mois, un épithélioma muqueux du côlon descendant (appelé Z 516), depuis 1 an et 4 mois [(1), (2)]. L'un et l'autre conservent, dans les conditions de notre technique, la structure organisée de la tumeur initiale, ils se développent en nodules massifs et se multiplient très activement entre deux repiquages. Ceux-ci ont lieu tous les 7 jours environ.

Jusqu'à présent, ces cultures organoïdes dépendaient, directement ou indirectement, d'un milieu vivant. Dans une première étape, des parcelles de tumeurs malignes ont été cultivées au contact direct d'explants de mésonéphros d'embryons de poulet, prélevés au 9e jour de l'incubation, Le mésonéphros est cultivé lui-même sur un milieu nutritif constitué d'agar, d'un liquide physiologique, d'extrait d'embryons de poulet et de sérum de cheval, qui nourrit les organes embryonnaires, mais est incapable d'entretenir à lui seul les explants cancéreux (3). C'est donc une culture *in vitro* au second degré, un milieu vivant sert d'intermédiaire entre le milieu de culture et la tumeur.

Dans une deuxième étape, Ét. Wolff et Ém. Wolff [(2), (4), (5)] ont séparé le mésonéphros des explants de tumeur par une membrane dialysante, la membrane vitelline enveloppant le jaune de l'œuf de poule. Les nodules cancéreux utilisent ainsi des substances, élaborées par le mésonéphros, qui filtrent à travers la membrane. Il n'est donc pas nécessaire que les cellules cancéreuses vivent directement en parasites sur les tissus embryonnaires pour développer des tumeurs massives et organisées. Les tumeurs cultivées suivant cette modalité sont entretenues respectivement depuis 25 mois (Z 200) et 13 mois (Z 516) : ces durées de culture

correspondent l'une à 126 et l'autre à 68 repiquages. Il est improbable qu'après de tels délais et tant de transferts, les explants, qui sont divisés chaque fois en deux ou trois parties, aient gardé aucune réserve de leur vie parasitaire. Des aliments acellulaires et non figurés leur apportent donc un complément indispensable, qu'ils ne trouvent pas dans le milieu de culture.

Cultures sur extraits de mésonéphros. — Peut-on se passer complètement de l'intermédiaire vivant qu'est le mésonéphros ? Si l'on pouvait remplacer les organes embryonnaires vivants par un extrait actif, on pourrait entreprendre l'analyse biochimique des facteurs de la croissance cancéreuse. Nous avons d'abord entrepris des recherches dans deux directions :

1° Nous avons tenté d'extraire du mesonephros une substance active capable de le suppléer. Des extraits bruts s'étaient montrés plus ou moins favorables à la culture organotypique de différentes souches *cellulaires* d'origine maligne [Ét. Wolff et Ém. Wolff ([5])]. Dans le cas des épithéliomas Z 200 et Z 516, ni le surnageant, ni le culot de centrifugation d'extraits divers n'a permis à ces tumeurs de survivre à l'état organisé.

2° Nous avons cultivé l'épithélioma Z 200 sur un milieu « conditionné » préparé de la manière suivante [Ét. Wolff et Ém. Wolff, ([2])] : on cultive sur le milieu de base des morceaux de mésonéphros pendant 2 à 3 jours. On les enlève alors soigneusement et complètement. Des nodules de tumeurs, cultivés jusqu'alors sur mésonéphros avec une membrane interposée, sont placés sur le milieu. Les explants de la tumeur Z 200 continuent à se développer favorablement pendant la durée de 15 repiquages, c'est-à-dire pendant 105 jours ([2]). Aucun témoin sur des milieux non conditionnés ne survit pendant plus de deux repiquages. Ceci prouve que des substances, élaborées par le mésonéphros, se sont répandues dans le milieu;

Explication des Figures.

Planche I.

Aspect morphologique des deux tumeurs cultivées *in vitro*, en l'absence de tissus normaux vivants, en présence d'extrait de levure.

Fig. 1 et 2. — Nodules de l'épithélioma Z 200, vus respectivement par transparence et par réflexion. Aspect lisse, forme ovoïde ou ellipsoïde aux contours nets. (G × 11.)

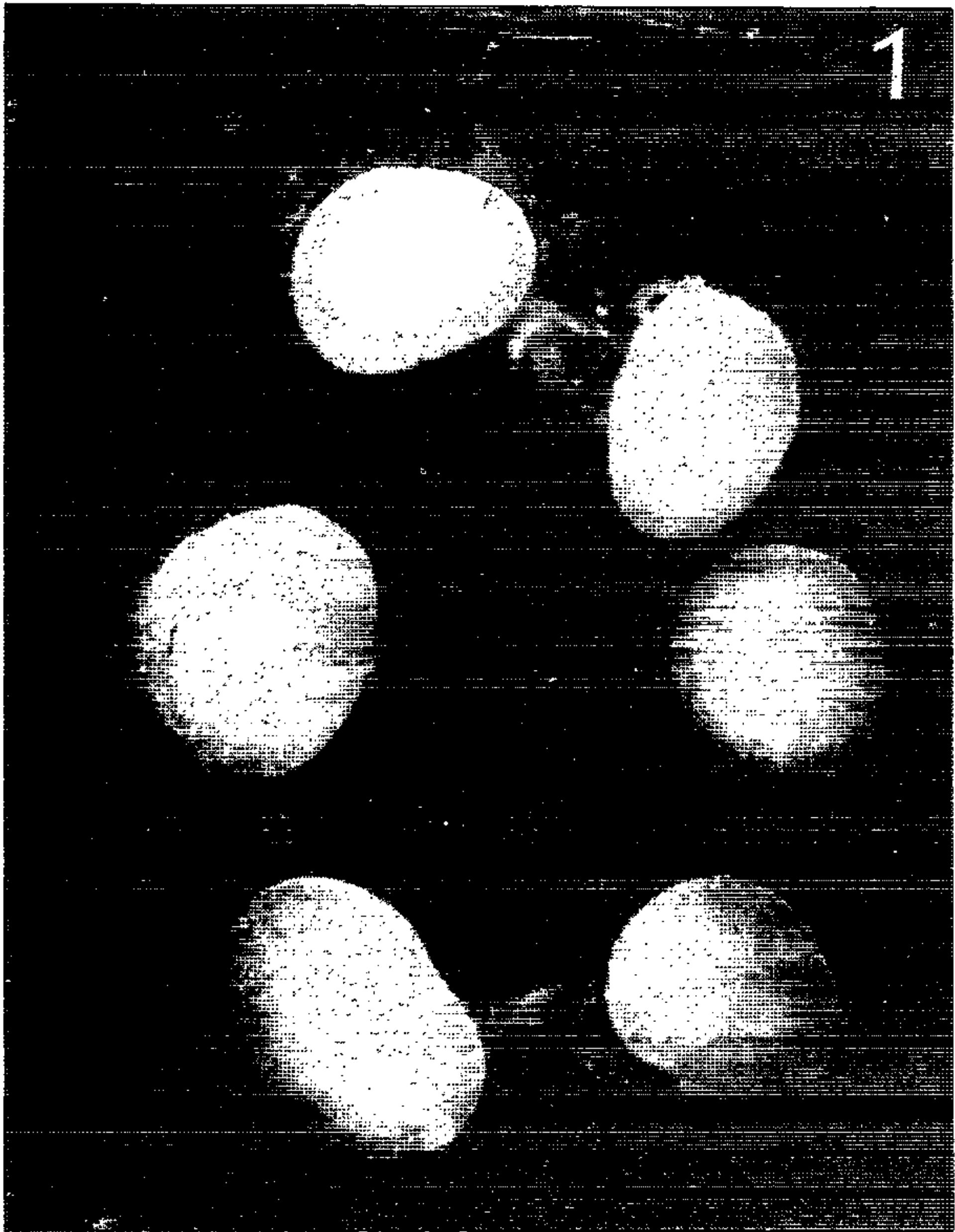
Fig. 3 et 4. — Nodules de l'épithélioma Z 516, photographiés dans les mêmes conditions. Aspect plissé, déchiqueté, cérébroïde des explants. (G × 11.)

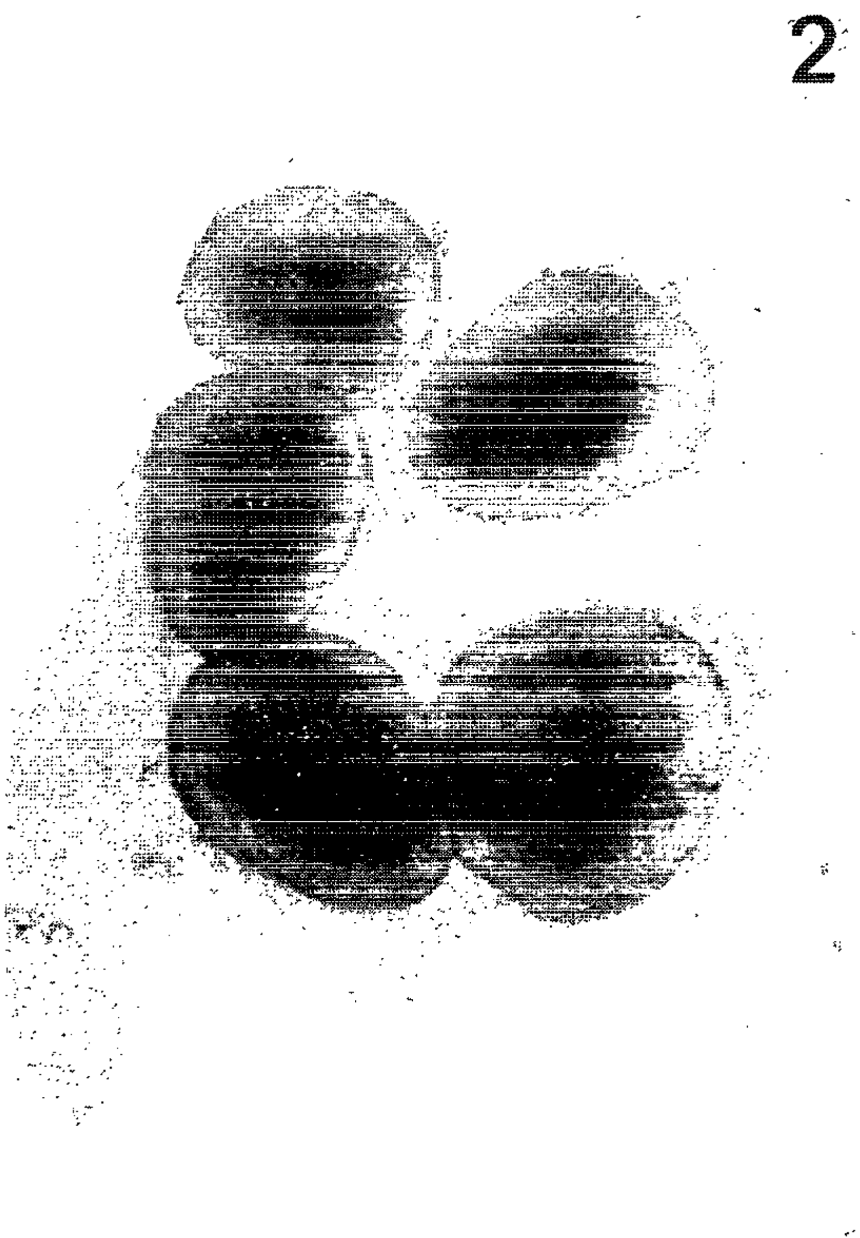
Planche II.

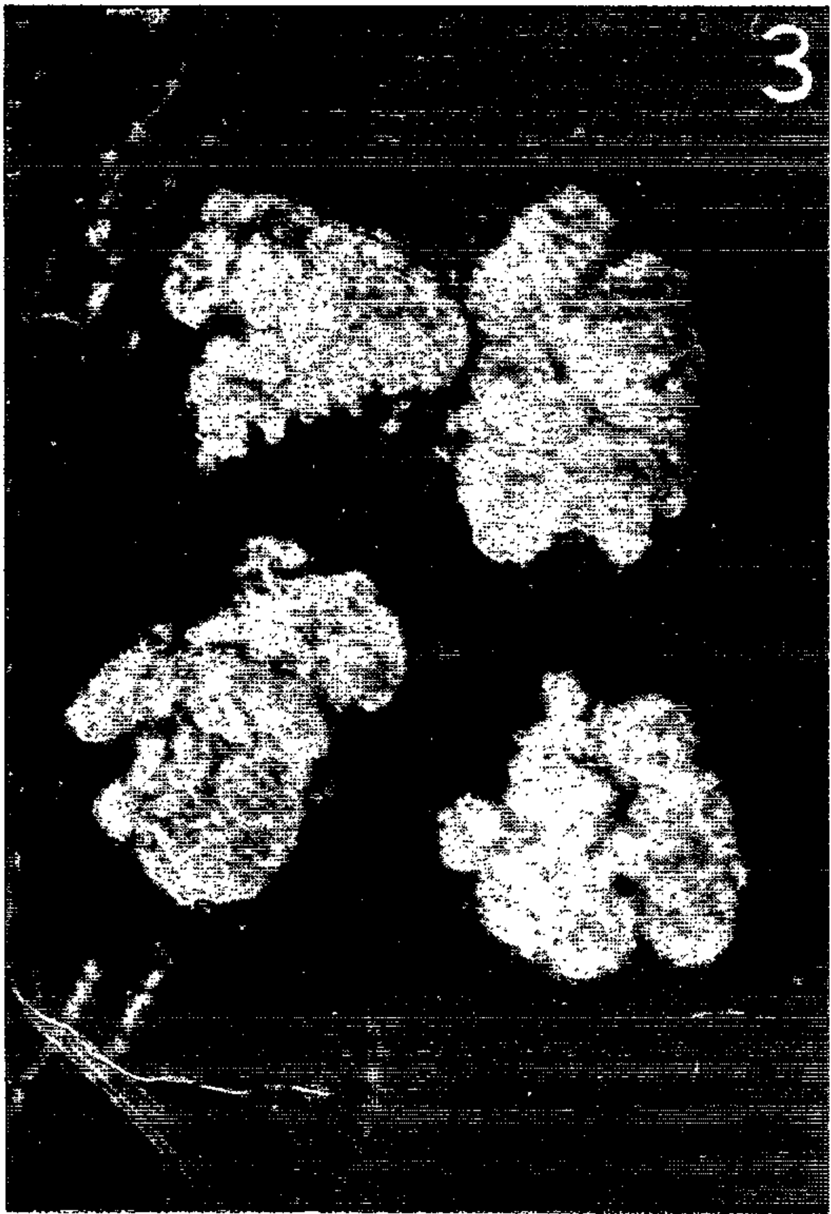
Structure histologique de la tumeur Z 200, cultivée en présence d'extrait de levure.

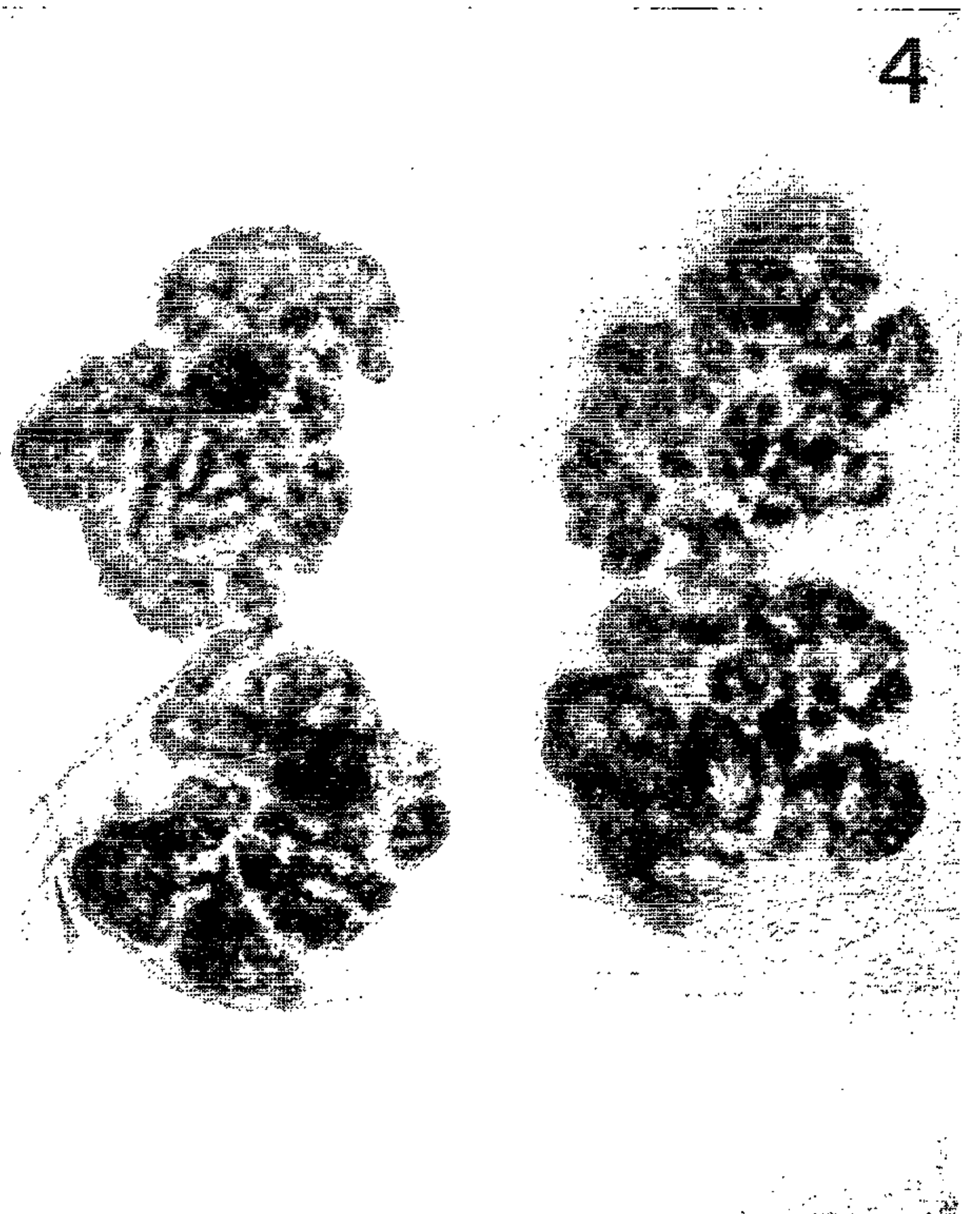
Fig. 5 et 6. — Coupe à travers deux nodules, montrant l'aspect massif et dense des tissus tumoraux, avec quelques alvéoles à mucus. (G × 270.)

Fig. 7. — Détail d'une coupe, montrant les cellules de bordure régulièrement disposées en un épithélium cylindrique à noyaux basaux. (G × 420.)


1

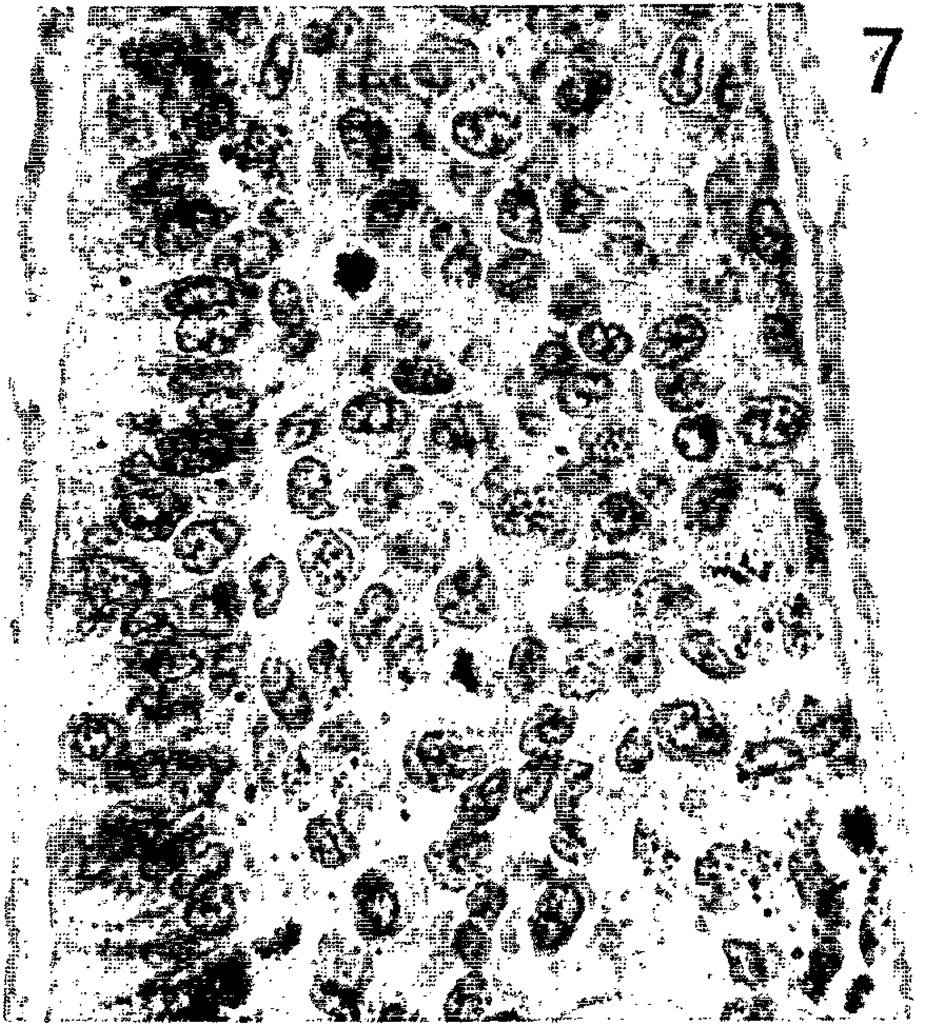

2


3

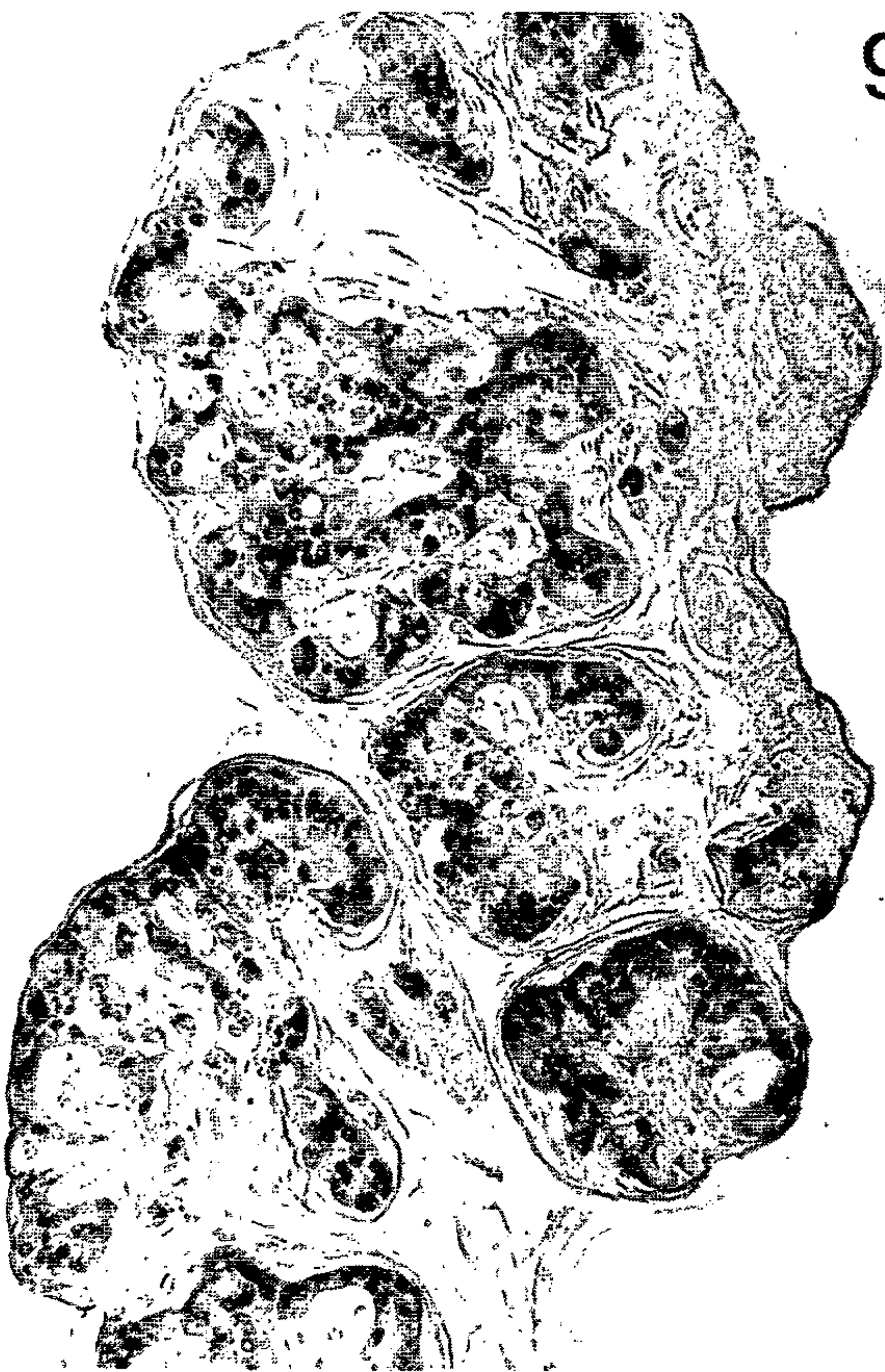

4


5


6


7


8


9


10

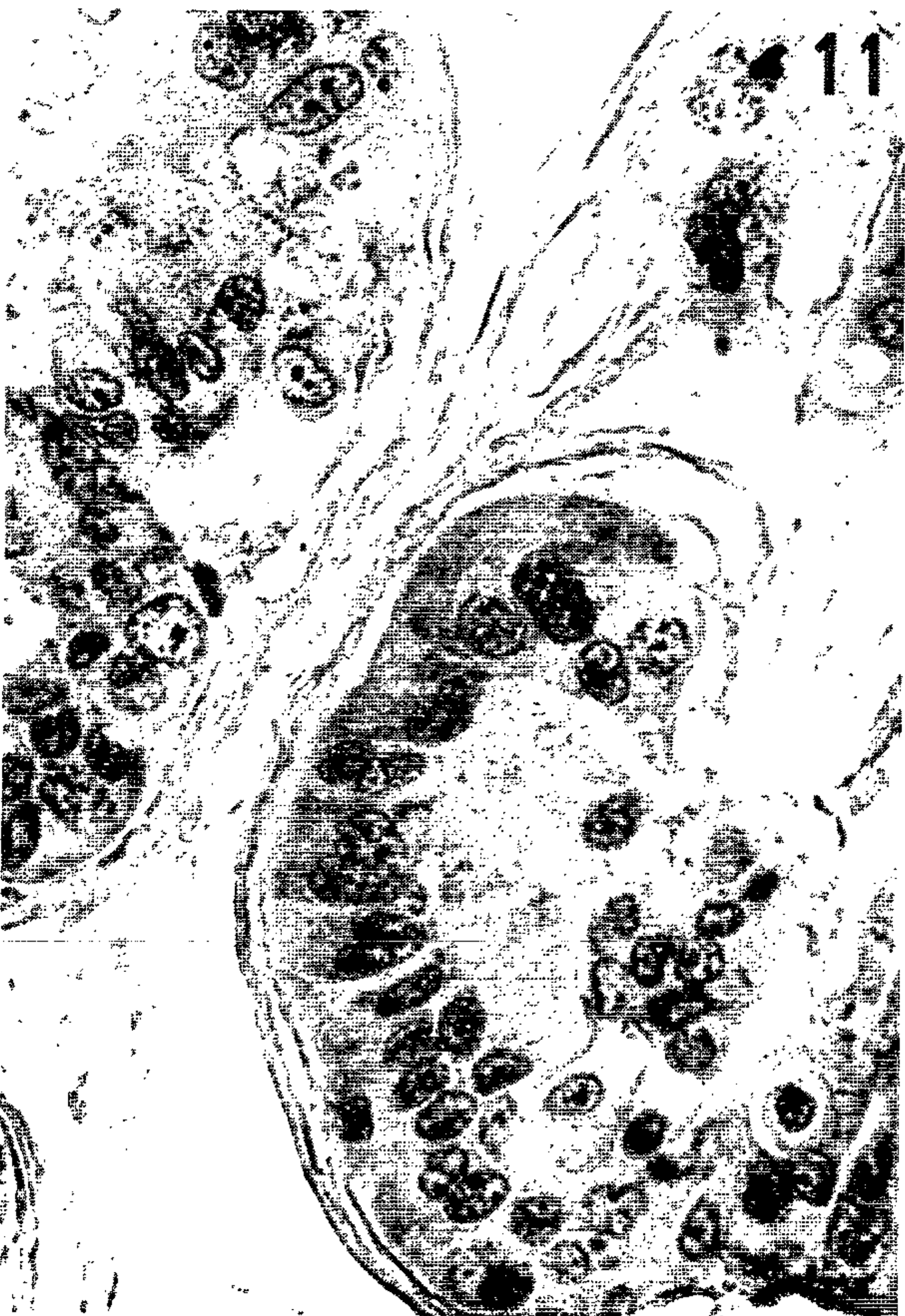

11

Planche III.

Structure histologique de la tumeur Z 516, cultivée en présence d'extrait de levure.

Fig. 8, 9 et 10. — Différents aspects des nodules. Cordons onduleux formant un cortex superficiel (la face supérieure est située à gauche sur les photographies), présentant des plissements et de profonds sillons, parfois cloisonné en blocs isolés. Il envoie des prolongements sinueux ou des piliers massifs dans la profondeur d'un abondant mucus sécrété par les cellules tumorales.

Fig. 11. — Détail à un plus fort grossissement d'un « lobule » formé d'un épithélium cylindrique simple à cellules hautes.

(G × 100 pour les figures 8 et 9; × 130 pour la figure 10; × 400 pour la figure 11.)

elles sont nettement favorables à la culture des nodules organisés, même si elles ne permettent pas de les entretenir indéfiniment.

Il était logique de se demander si l'on ne pourrait extraire de ces milieux conditionnés des substances capables de stimuler la prolifération des tumeurs organisées. En fait les extraits préparés à partir des milieux conditionnés n'ont pas donné jusqu'à présent de résultats positifs.

Cultures sur milieux additionnés d'extrait de levure. — Nous ne savons pas pourquoi ni les extraits de mésonéphros, ni les extraits de milieux conditionnés n'ont été favorables à la culture organotypique des épithéliomas humains. Nous nous sommes demandés si d'autres extraits connus pour leur richesse en adjuvants de la croissance, ne pouvaient suppléer le mésonéphros ou les produits qu'il élabore à l'état vivant. A la suggestion du Docteur Th. Mann, de l'Université de Cambridge, nous avons préparé des extraits totaux de la levure *Saccharomyces cerevisiæ*. Le milieu de culture est ainsi constitué :

Solution d'agar agar à 1 % dans le liquide de Gey...	11 volumes
Extrait d'embryon de poulet de 8 jours et demi.....	4 »
Sérum de cheval................................	4 »
Extrait de levure................................	1 »

L'extrait de levure est préparé de la manière suivante. On traite par 10 masses d'acétone pur à 0° une masse de levure aérobie Fould-Springer. On broie cette suspension dans un microbroyeur susceptible de détruire les noyaux. On filtre le broyat sur papier et on le laisse se dessécher. La poudre obtenue est reprise par une solution de Tyrode et exposée pendant 3 h à l'étuve à 37°. On centrifuge à 10 000 g pendant 15 mn. Le surnageant est ensuite stérilisé sur verre fritté. C'est cette préparation que nous utilisons dans les cultures.

Les milieux témoins sont constitués des mêmes ingrédients, moins l'extrait de levure. Nous avons utilisé, comme explants de départ, des nodules tumoraux cultivés depuis plusieurs mois sur membrane dialysante, provenant respectivement du 107ᵉ repiquage de la tumeur Z 200 et du 60ᵉ repiquage de la tumeur Z 516. Ceux-ci sont déposés sur les milieux, enveloppés ou non dans une membrane vitelline.

Résultats généraux. — 1° Sur les milieux témoins, les explants des deux tumeurs ne s'accroissent pas. Ils dégénèrent au plus tard entre 14 et 21 jours de culture.

2° Sur les milieux enrichis de levure, les deux tumeurs se cultivent avec succès. Elles s'accroissent rapidement, doublant ou triplant approximativement leur volume en 7 jours. On peut multiplier le nombre des explants, en les fragmentant à chaque transfert. Nous entretenons actuellement sur extrait de levure 268 explants de la tumeur Z 200 depuis 147 jours, après 19 repiquages, et 170 explants de la tumeur Z 516, depuis 70 jours, après 8 repiquages. Les nodules tumoraux continuent à proliférer très activement, ils s'accommodent bien de ces milieux sans organes vivants.

Aspect et structure des explants. — Ét. Wolff et Ém. Wolff ont souligné combien les deux épithéliomas, cultivés sur membrane dialysante, diffèrent entre eux au point de vue de leur morphologie externe et de leur structure microscopique ([2]). Ces différences deviennent encore plus nettes dans les cultures sur extrait de levure.

Les explants de la tumeur Z 200 ont l'aspect de sphérules ou d'ovoïdes aux bords francs, à la surface parfaitement lisse, au contenu homogène et translucide (*pl.* I, *fig.* 1 et 2). Ceux de la tumeur Z 516 ont un contour irrégulier, une surface chiffonnée d'aspect cérébroïde, découpée en lobules par des sillons sinueux et profonds. (*pl.* II, *fig.* 3 et 4). Ainsi ces tumeurs organoïdes ont une morphologie externe très caractéristique, qu'elles ne révèlent qu'en culture. Elles sont alors pures de tout élément étranger, et, libérées des conditions du parasitisme, ou de l'adhésivité à un support nutritif localisé, elles montrent des potentialités qu'elles ne peuvent habituellement exprimer.

Cultivées sur extrait de levure, les deux tumeurs diffèrent aussi par leur structure histologique. L'une (Z 200) est constituée d'amas lenticulaires de tissus denses, au milieu desquels se creusent des alvéoles, remplis de mucus, généralement moins nombreux et plus petits que dans les cultures sur mésonéphros (*pl.* II, *fig.* 5 et 6). Autour de ces alvéoles, les cellules tumorales forment souvent des épithéliums réguliers, cylindro-cubiques. Dans les massifs pleins, les cellules sont polygonales et ont un aspect épithélioïde. Les explants ont des bords nets, souvent constitués d'épithéliums cylindriques réguliers (*pl.* II, *fig.* 5 et 7). Les mitoses sont très nombreuses dans toute la masse des explants.

L'autre tumeur (Z 516) se présente sous forme de banderolles épithéliales, qui paraissent flotter à la surface d'un abondant mucus, sécrété par elles (*pl.* III, *fig.* 8 et 9). Parfois elles se replient sur leurs bords et l'entourent partiellement. Elles se fragmentent toujours en cordons ou en massifs autonomes; elles essaiment de petits îlots de cellules qui reconstituent de nouvelles colonies (*pl.* III, *fig.* 9 et 10). Certaines d'entre elles sont creusées d'une vaste cavité remplie de mucus. Il est rare que des massifs

pleins se constituent. La paroi des nodules et des banderolles est de nature épithéliale; elle est généralement plus épaisse du côté supérieur, où s'effectuent les échanges respiratoires, que du côté inférieur en contact avec le milieu. Elle est constituée d'une ou plusieurs couches de cellules cylindriques, disposées parfois d'une manière très régulière contre la membrane vitelline qui les enveloppe (*pl.* III, *fig.* 11). Des cordons cellulaires partent de la paroi superficielle et cloisonnent en partie la masse de mucus en compartiments. Ils se terminent en pointes grêles ou mousses dans le mucus. En général, la tumeur paraît très avide d'oxygène. Elle a tendance à se fragmenter et à se plisser pour occuper la plus grande surface possible.

Conclusions. — L'extrait de levure fournit aux cultures de cancers organisés, au même titre que le mésonéphros vivant de l'embryon de poulet, des substances adjuvantes indispensables à la prolifération de ces tumeurs. Alors que les extraits de mésonéphros ou les extraits des milieux « conditionnés » par le mésonéphros n'ont donné jusqu'à présent aucun résultat positif, pour la première fois un extrait organique permet de cultiver des tumeurs organisées en l'absence d'un substratum vivant ou de ses sécrétions.

Remarquons toutefois qu'il s'agit de nodules tumoraux qui vivent depuis longtemps dans des conditions inhabituelles aux cancers humains, et sont peut-être plus facilement adaptables à un milieu nouveau. Il n'est pas certain que celui-ci soit d'emblée favorable à des explants de tumeurs fraîches. Ces réserves faites, les résultats qui viennent d'être relatés permettent d'aborder sous un nouvel angle l'analyse biochimique des facteurs de la croissance cancéreuse.

(1) Ét. Wolff et Ém. Wolff, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3452; 256, 1963, p. 1173.
(2) Ét. Wolff et Ém. Wolff, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2439.
(3) Ét. Wolff et Ém. Wolff, *Presse Médicale*, 69, 1961, p. 1123; *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1873.
(4) Ét. Wolff et Ém. Wolff, *Coll. Intern. C. N. R. S.*, n° 101, Paris, 1961, p. 199.
(5) Ét. Wolff et Ém. Wolff, *J. Embryol. exp. Morph.*, 9, 1961, p. 678.

(*Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France* et *Institut d'Embryologie et de Tératologie expérimentales du C. N. R. S.*)

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Aspects initiaux de l'infection tuberculeuse dans le poumon de Souris.* Note (*) de Mmes **Henriette Mauss, Gilles Conge** et M. **François-Michel Lévy**, présentée par M. Robert Debré.

L'injection intraveineuse de bacilles tuberculeux à la Souris détermine, dans le poumon au cours des heures qui suivent, une succession de phénomènes réactionnels. La guérison rapide, même chez l'animal neuf, d'une bonne partie des nodules formés à cette période est à souligner. La diffusion ultérieure des lésions semble partir principalement de la zone sous-pleurale.

Il est connu que les lésions classiques, essentiellement nodulaires, de la tuberculose expérimentale de la Souris sont lentes à se constituer. Nous avons pensé que l'étude détaillée des phénomènes qui précèdent leur constitution aiderait à comprendre leur genèse.

Nous avons cherché à suivre chez la Souris Swiss-Rockefeller les premiers effets de l'inoculation de mycobactéries par voie intraveineuse. On rapportera ici les résultats de l'examen histologique des poumons, confrontés à ceux des comptes de colonies effectués sur des broyats.

Les animaux ont été sacrifiés 20 s, 15 et 30 mn, 1, 2, 24 et 48 h après injection de 0,2 ml de culture virulente : souche bovine Ravenel, ou de B. C. G. L'examen histologique a été pratiqué chez des animaux inoculés avec une culture pure correspondant à 10 millions d'unités vivantes. Pour l'examen bactériologique, la culture était diluée au 1/1000.

1. Implantation des germes chez l'animal neuf. — 20 s *après l'injection :* Les bacilles sont arrêtés dans les mailles du réseau capillaire alvéolaire. Ils se trouvent à l'état isolé ou forment des amas de taille inégale. A ce stade initial, la taille des amas est souvent importante. Ils paraissent bloqués dans les terminaisons de l'artère pulmonaire et dans les capillaires correspondants. On note l'indifférence apparente des préhistiocytes et des quelques histiocytes présents, dont la majorité ne contiennent pas de bacilles, la vasodilatation et la stase localisée autour des points où se sont arrêtés les bacilles.

A 15 *et* 30 mn : Les amas sont de moins en moins gros, de moins en moins nombreux, tandis que les éléments cellulaires affluent :

— polynucléaires neutrophiles essentiellement, entourant les amas bacillaires et s'insinuant entre leurs éléments, captant les bacilles isolés;

— histiocytes lymphocytoïdes à noyau rond et nucléolé, abondants dans les capillaires et les artérioles de petit calibre;

— histiomacrophages encore peu nombreux, sauf sous la plèvre, où, à l'inverse de ce qui se passe dans le reste du poumon, les amas bacillaires libres sont rares et les macrophages, bourrés de bacilles, abondants.

— 1 h *après le début de l'expérience :* Les amas bactériens sont dissociés par les neutrophiles. Presque tous les bacilles sont phagocytés, soit par les neutrophiles (cas le plus général), soit par des histiomacrophages dont

le nombre augmente, soit par des éléments qui semblent appartenir à l'endothélium vasculaire : ce dernier phénomène va s'accentuant entre 30 mn et 2 h, puis disparaît.

— 2 h *après le début de l'expérience :* Les neutrophiles, au noyau pycnotique, sont de plus en plus nombreux; les histiocytes jeunes et les histiomacrophages affluent. Il n'y a pas d'épaississement notable des parois alvéolaires avant 15 ou 30 mn, sauf sous la plèvre où l'on trouve de nombreuses mitoses, mais 2 h après le début de l'expérience, l'image de réticulose, telle qu'elle a souvent été décrite, est réalisée avec plus ou moins d'intensité et d'étendue. La multiplication des cellules alvéolaires concerne les éléments lymphocytiformes, les grandes cellules alvéolaires ne semblent ni augmentées, ni modifiées; elles ne semblent pas participer à la phagocytose. Tout se passe dans l'interstitium, et l'alvéole reste vide de cellules. Vers 2 h, on trouve quelques bacilles, libres, non phagocytés, dans l'alvéole, puis ils disparaissent. Ce passage précoce se fait selon deux modalités, soit que les bacilles passent à l'occasion de suffusions hémorragiques minimes, soit qu'ils franchissent la paroi alvéolaire à l'état libre, en dehors de toute diapédèse d'éléments blancs ou rouges, comme le montre l'étude de coupes sériées.

— *Au bout de* 24 h *:* Les lésions commencent à se localiser. Les macrophages isolés deviennent rares. En certains points où s'étaient accumulés les histiocytes dans l'interstitium infiltré, un granulôme se forme, occupant le fond d'un alvéole où il fait saillie.

— *Au bout de* 48 h *:* On trouve, dispersés dans tout le poumon, des nodules bien délimités formés d'histiomacrophages, contenant en général peu de bacilles et montrant peu de signes d'altération, si ce n'est, pour un petit nombre d'entre eux, une vacuole claire entourant les germes. De 24 à 48 h, deux points sont particulièrement à souligner :

a. Histologiquement : Les nodules à 48 h sont moins abondants que ne le laissaient prévoir les plages de macrophages rencontrées vers la 2e heure. Leur nombre, stable jusqu'au 5e jour, diminue ensuite. Si la dose infectante est faible, ou si la souche injectée est de virulence très atténuée, (B. C. G.), les événements se dérouleront exactement de la même manière qu'avec la souche Ravenel. Ce n'est que plus tard qu'une différence apparaîtra (diminution plus importante du nombre des nodules).

b. Bactériologiquement : Le nombre d'unités vivantes compté dans le poumon, à peu près stable jusqu'à 2 h, marque une baisse importante entre 2 et 24 h, ce qui va de pair avec les constatations histologiques. La chute est beaucoup plus forte dès ce moment, lorsqu'on a injecté une souche peu virulente : B. C. G., au lieu d'une souche hautement virulente.

2. Implantation des germes chez l'animal vacciné. — A leur arrivée dans le poumon d'une souris vaccinée par voie intraveineuse, les bacilles trouvent des nodules vieux de quelques semaines (2, 3 ou 6 semaines),

— 15 mn *après l'injection virulente* apparaît une vive réaction sous-pleurale (afflux d'histiocytes, nombreuses mitoses dans les travées épaissies) qui n'existe pas chez les témoins. Un certain nombre de bacilles isolés ou d'amas bacillaires se localisent autour des nodules préexistants, mais ne semblent pas y pénétrer, ce qui serait en faveur de l'exclusion de ceux-ci du système circulatoire.

— 2 h après le début de l'expérience, beaucoup de neutrophiles sont altérés, tandis que la tendance des macrophages à se grouper en nodules s'amorce déjà.

— *A* 24 h, les nodules jeunes, bien constitués, criblent le parenchyme.

— *A* 24 h *et* 48 h, il existe une tendance prononcée à la multiplication cellulaire, les mitoses sont nombreuses dans la zone sous-pleurale, autour des vaisseaux et des bronches.

Donc, chez l'animal vacciné, l'injection virulente détermine l'apparition de nodules, comme chez l'animal non vacciné. Ces nodules se forment même plus vite que chez l'animal neuf. En ce qui concerne le nombre de colonies poussant à partir des broyats de poumon, aucune différence n'est constatée avant 48 h entre animaux vaccinés et non vaccinés.

Conclusion. — La description ainsi ébauchée des processus initiaux de l'infection tuberculeuse chez la Souris ne diffère pas fondamentalement de celle de Grün [1] et de Nyka [2]. Mais elle fait apparaître plusieurs points sur lesquels on ne s'est jusqu'ici guère arrêté.

1° La traversée de la basale par des mycobactéries, en dehors de toute intervention de transport par des phagocytes, mérite d'être soulignée et se rattache à des faits analogues observés chez le Rat par A. Collet [3] au microscope électronique à l'aide du carbone colloïdal.

2° Entre les heures qui suivent l'injection virulente et la 48e heure : d'une part les bacilles diminuent de nombre, même chez l'animal neuf [4]; d'autre part les nodules, nombreux à 48 h, tendent à guérir, tandis que de nouvelles lésions, occupant les gaines périartérielles et péribronchiolaires, se constituent dans les jours et les semaines qui suivent.

3° Dès l'arrivée des germes dans le poumon, le rôle particulier de la zone sous-pleurale attire l'attention. Dans cette zone riche en tissu mésenchymateux, où les circulations sanguine et lymphatique sont réduites, un grand nombre de bacilles s'arrêtent et de nombreux petits nodules se forment. La plupart d'entre eux guériront : surtout si la souche injectée est peu virulente. Mais en même temps on trouve dans la même région des macrophages riches en bacilles qui sont vraisemblablement le point de départ de nouvelles lésions.

4° Des réactions pulmonaires similaires à celles qui viennent d'être décrites se produisent dans toute inflammation quel qu'en soit l'agent : [A. Policard et A. Collet [5]]. Les germes tués par la chaleur ont le même effet immédiat que les bacilles vivants et sont capables de déclencher l'apparition d'un granulôme. Le diluant utilisé pour mettre les germes

en suspension est lui-même capable de déterminer une réponse semblable. Toutefois l'afflux de neutrophiles est beaucoup moins intense.

On ne peut donc dire que les premières lésions rencontrées après injection de mycobactéries soient particulières à la tuberculose. Elles n'en représentent pas moins l'amorce des lésions qui se constituent ultérieurement et il est certain qu'elles traduisent dans une grande mesure la pathogénicité des germes injectés.

Les constatations déjà rapportées le montrent. Mais surtout un argument supplémentaire en ce sens est fourni par des recherches en cours, sur l'effet de l'administration d'isoniazide sur les aspects initiaux de l'infection tuberculeuse : on modifie ainsi, dès la 24e heure, l'aspect des lésions constatées et l'on empêche l'apparition du granulôme.

(*) Séance du 25 janvier 1965.

(1) H. GRÜN et W. KLINNER, *Virchows Archiv*, 322, 1952, p. 311.

(2) W. NYKA et coll., *Exp. Med. and Surg.*, 12, n° 3, 1954, p. 311.

(3) A. COLLET, *C. R. Soc. Biol.*, 146, n° 6, 1962, p. 991.

(4) F. M. LÉVY, G. CONGE, J. PASQUIER, H. MAUSS, R. J. DUBOS et W. SCHAEDLER, *Amer. Rev. Resp. Dis.*, 84, n° 1, 1961, p. 28.

(5) A. POLICARD et A. COLLET, *Physiologie du tissu conjonctif*, Masson, Paris, 1961.

(*Centre International de l'Enfance*
et *Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale,*
Château de Longchamp, Bois de Boulogne, Paris, 16e.)

PATHOLOGIE DES INVERTÉBRÉS. — *Action de la bactérie* Bacillus thuringiensis *Berliner sur des cellules sanguines d'*Ephestia küehniella *Zeller* (Lepidoptera). Note (*) de M. **Edward Kurstak**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La tarière de *N. canescens* souillée par *B. thuringiensis* permet l'introduction du germe microbien dans la cavité viscérale de l'hôte *E. kühniella*. Le germe y provoque des altérations hémocytaires dès la 8e heure après sa pénétration, simultanément et progressivement apparaissent des effets léthargiques chez la chenille suivis de paralysie puis de relâchement musculaire vers la 13e heure; ces manifestations pathologiques sont dues à une action toxémique de la bactérie. Enfin, il se produit une soudaine multiplication bactérienne et l'hôte meurt de septicémie généralisée.

Des cas d'infections bactériennes chez divers Insectes par la voie de blessures ont été observées notamment par Northrup ([1]), Steinhaus ([2]), et surtout par Vago ([3]) qui démontrent l'action synergique de blessures cutanées et d'infections bactériennes.

Ces blessures, et par suite, l'infection microbienne pouvant être la conséquence de cas de parasitisme par un Hyménoptère à l'égard d'un Lépidoptère comme l'indiquent Bucher ([4]) et Kurstak [([5]), ([6])], il importait de connaître non seulement le processus de l'infection déclenchée par cette sorte de parasitisme, mais aussi le mécanisme d'action du germe introduit par la tarière de l'entomophage dans la cavité viscérale d'un hôte.

Le processus d'infection à *Bacillus thuringiensis* Berl. due au parasitisme de *Nemeritis canescens* Grav. (*Ichneumonidæ*) chez *Ephestia kühniella* Zell. étant décrit [Kurstak ([7])] nous nous proposons d'étudier l'action de cette bactérie sur les cellules sanguines de ce Lépidoptère. En effet, l'action du germe dans l'hémolymphe devient primordiale lorsque la tarière souillée de *N. canescens* permet l'introduction de *B. thuringiensis* directement dans la cavité viscérale par piqûre à travers l'épiderme de l'hôte.

A partir de la 8e heure environ après l'introduction du germe [*Bacillus thuringiensis* Berliner var. *thuringiensis*, sérotype I, De Barjac et Bonnefoi ([8])] dans l'hémolymphe de l'hôte par le parasite, il faut procéder à des examens hématologiques et histologiques [techniques de colorations de Pappenheim, hémalun-éosine-orange, Giemsa adapté aux coupes et à la brésiléine selon Calmette et coll. ([9])] pour observer une réaction hémocytaire près du point de pénétration de la tarière. Quelques *B. thuringiensis* sont observés à proximité mais il ne se produit pas de multiplication bactérienne dans la cavité générale, ni de lésions hémocytaires.

Durant la deuxième période allant jusqu'à la 13e-14e heures, des symptômes pathologiques sont nettement visibles sous forme d'une para-

lysie progressive de l'hôte. En même temps sont observées des altérations progressives de cellules sanguines par vacuolisation et désintégration de leur cytoplasme. La vacuolisation de plus en plus intense des macro- et des micronucléocytes n'est pas parallèle au développement de formes végétatives des bactéries introduites, et c'est seulement lorsque les cellules sanguines sont déjà détruites qu'on constate la formation de foyers importants de bactéries, leur soudaine multiplication dans l'hémolymphe et l'envahissement en quelques heures de toute la cavité viscérale, même des tissus adipeux et hypodermique. L'hôte meurt d'une septicémie généralisée dans les 24 h en général, mais les recherches sur le mécanisme d'action de *B. thuringiensis* Berl. dans l'hémolymphe d'*E. kühniella* Zell. montrent qu'il n'y a pas synchronisme d'une part entre la paralysie qui se manifeste en même temps que les altérations des cellules sanguines, et d'autre part le développement septicémique dans la cavité viscérale.

Les signes ultérieurs accompagnant la paralysie, tels que la lyse des hémocytes laissent supposer un effet toxémique de *B. thuringiensis*. Une première hypothèse consistait à rapporter cet effet toxémique à l'action de la toxine soluble thermostable décrite par Mac Connell et Richards [10], Burgerjon et De Barjac [11]. Les expériences faites par l'injection d'un surnageant stérilisé à 120°C durant 15 mn, d'une culture de *B. thuringiensis* Berliner var. *thuringiensis* exempt de germes vivants ont montré effectivement des altérations hémocytaires, cependant celles-ci ne sont pas exactement de même nature que celles observées après l'injection du surnageant non stérilisé du germe en question ou avant la manifestation septicémique résultant du développement bactérien dans la cavité viscérale de l'hôte. En effet, résumant les données d'expériences que nous ne relatons pas ici, on peut dire que les altérations hémocytaires sont plus précoces et plus intenses lorsque l'inoculum injecté composé de la fraction spores-cristaux fut additionné de la substance surnageant du germe en question. Dans ces cas, la mortalité de l'hôte étant également plus rapide, nous pensons que le surnageant de culture de *B. thuringiensis* est en partie responsable des manifestations pathologiques constatées.

Chez les témoins ayant subi une injection du filtrat de bouillon non ensemencé, les cellules sanguines ne subissent aucune modification ni altération; ceci également dans le cas de la piqûre parasitaire de *N. canescens* faite par la tarière non contaminée par *B. thuringiensis* et durant les premières 24 h qui suivent ce parasitisme.

Bacillus thuringiensis introduit dans la cavité viscérale d'*Ephestia kühniella* par la tarière souillée du parasite *Nemeritis canescens* possède donc une action toxémique primaire caractérisée par plusieurs manifestations pathologiques s'achevant par la paralysie de l'hôte, puis une action septicémique chronologiquement secondaire lors de la multiplication bactérienne dans l'hémolymphe entraînant la mort rapide de l'hôte.

(*) Séance du 8 février 1965.
(1) Z. Northrup, *Bull. Mich. Agr. Exp. St.*, 18, 1914, p. 38.
(2) E. A. Steinhaus, *Principles of insect pathology*, Mc Graw. Hill, New York, 1949, 757 pages.
(3) C. Vago, *L'enchaînement des maladies chez les Insectes*, Ed. sp. Comm. Ser. Intern., 1956, 184 pages.
(4) E. E. Bucher, *J. Ins. Pathol.*, 5, 1963, p. 277.
(5) E. Kurstak, *Coll. Intern. Pathol. Ins. Lutte Microbiol.*, Paris, 1962, p. 245.
(6) E. Kurstak, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 757.
(7) E. Kurstak, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 211.
(8) H. de Barjac et A. Bonnefoi, *Entomophaga*, 7, 1962, p. 5.
(9) A. Calmette, A. Boquet, L. Negre et J. Bretey, *Manuel technique de microbiologie et de sérologie*, Masson et Cie, Paris, 1948, 727 pages.
(10) E. Mac Connell et A. G. Richards, *Canad. J. Microbiol.*, 3, 1959, p. 161.
(11) A. Burgerjon et H. de Barjac, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 911.

(*I. N. R. A., Station de Recherches de Lutte biologique de La Minière, par Versailles* et *Laboratoire de Cytopathologie de Saint-Christol-les-Alès, Gard.*)

CANCÉROLOGIE. — *Sur la possibilité de production de tumeurs malignes par des anticorps organospécifiques : une méthode de vérification de la théorie d'élimination d'enzyme dans la carcinogenèse chimique expérimentale.* Note (*) de MM. **Joseph C. Arcos, George Wirtz** et Mme **Marthe Arcos**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

1. Doyon et Petitjean ont montré (1), en confirmant l'observation de Delezenne, que si l'on injecte à un canard du foie de chien, et si l'on inocule ensuite à un chien le sérum du canard, on détermine, chez ce chien, de graves lésions hépatiques et la mort. A l'autopsie, le foie montre des régions nécrotiques et des foyers d'histolyse.

Il est étonnant que cette intéressante découverte n'ait pas été explorée plus loin, car elle montre que l'injection d'anticorps organospécifiques détermine dans l'organe visé d'importantes perturbations biochimiques. De par la nature même des réactions immunologiques, ces perturbations doivent impliquer en particulier l'édifice protéinique de la cellule, par exemple la désorganisation de la structure fine de protéines vitales et de leur topographie cellulaire, la désactivation de sites enzymatiques fonctionnels (2), etc., dues à la réaction avec des anticorps complémentaires.

2. Une récente hypothèse, concernant le mécanisme de la carcinogenèse chimique, a été formulée par Miller et Miller (3). Ces auteurs ont montré que lorsque le Rat est nourri à un régime contenant du p-diméthylaminoazobenzène (DAB), ou ses dérivés, le colorant hépatocancérogène sera lié à certaines protéines du foie par liaison covalente. Si l'on suit la variation dans le temps de la quantité du colorant lié, par unité de poids de protéines totales, on observe que la courbe passe par un maximum puis décroît successivement et devient nulle dans l'hépatome, bien que de quantités relativement importantes de colorant non lié, et extractibles par des solvants, sont présentes dans le foie et le tissu tumoral. A l'exception de deux dérivés du DAB, la quantité de colorant ainsi liée, au temps correspondant au maximum de la courbe, est approximativement parallèle à l'activité cancérogène. En se basant sur ces faits, les auteurs ont formulé l'hypothèse que par la liaison au colorant cancérigène, une protéine à fonction-clef dans la cellule serait altérée et son élimination, de la machinerie cellulaire, deviendrait nécessaire. Si une telle protéine (ou enzyme) est nécessaire pour la régulation par l'organisme du taux de la division cellulaire, mais non pour le maintien de la vie, par son élimination la cellule acquiert de l'indépendance et se transforme en cellule maligne.

Cette hypothèse a reçu support plus récemment dans les travaux de Sorof et Cohen [4], puis de Wirtz, Arcos et Miller [5], qui ont montré par diverses techniques électrophorétiques que la majeure partie du colorant lié dans le liquide surnageant du foie est fixée à une fraction protéinique (protéine *h*), pratiquement absente dans le surnageant d'un homogénat d'hépatome.

3. Cependant la théorie de l'élimination d'une protéine-clef présente un certain nombre de difficultés. Mentionnons par exemple que Gelboin, Arcos et Miller [6] ont trouvé que le 3'-méthyle DAB est lié à certaines protéines des microsomes, solubilisables par l'acide désoxycholique. Le profil électrophorétique (sur amidon) des protéines ainsi solubilisées ne change pas appréciablement si l'on passe du foie à l'hépatome, cependant qu'on constate une absence complète de colorant lié dans ce dernier.

D'autres chercheurs ont trouvé du colorant lié également dans le noyau cellulaire.

On peut également interpréter l'absence de protéine *h* selon un travail récent de Clerici et Cudkowicz [7], comme une impossibilité de diffuser d'un organite cellulaire, lieu de synthèse, dans le cytoplasme.

Enfin, aucune propriété enzymatique n'a pu encore être assignée à la protéine *h* et il est difficile de lui attribuer des propriétés d'autosynthèse vu son poids moléculaire de 45-90 000 et l'absence complète d'acides nucléiques [5].

4. Si l'on admet que la cancérogenèse chimique est étroitement liée à l'altération et l'élimination d'une protéine ou groupe de protéines, on doit s'attendre à la transformation cancéreuse également par complexage par des anticorps spécifiques. C'est-à-dire on pourrait s'attendre, dans le cas particulier du foie, à l'apparition d'hépatomes, en administrant par exemple aux rats des quantités plus faibles d'antisérum organo-spécifique, cependant pour un temps plus prolongé. Les travaux de Weiler [8], qui ont montré l'élimination successive de protéines organo-spécifiques du foie du Rat nourri à un régime au DAB et l'absence complète d'organospécificité dans l'hépatome, sont favorables à cette manière de voir.

La fractionnation électrophorétique des protéines du foie, préparation d'antisérum avec les diverses fractions ainsi obtenues et traitement avec ces antisérums permettrait éventuellement de déterminer la protéine, ou groupe de protéines, dont l'élimination ou l'inactivation fonctionnelle due à la réaction immunologique même [2], déclenche le processus malin.

Des considérations similaires suggèreraient une étude sur l'inhibition, par voie immunologique, de la formation de la liaison colorant-protéine, par immunisation avec un homogénat de foie contenant du colorant lié.

(*) Séance du 15 février 1965. Document retiré du pli cacheté n° 13.600 déposé le 8 octobre 1956 ouvert à la demande des auteurs le 8 février 1965.

(1) M. Doyon et Petitjean, *C.R. Soc. Biol.*, 58, 1905, p. 427.
(2) V. A. Najjar et J. Fisher, *Biochim. Biophys. Acta*, 20, 1956, p. 158.
(3) E. C. Miller et J. A. Miller, *Cancer Res.*, 7, 1947, p. 468; 12, 1952, p. 547.
(4) S. Sorof et P. P. Cohen, *Cancer Res.*, 11, 1951, p. 376.
(5) G. Wirtz, J. C. Arcos et J. A. Miller, *Cancer Res.* (sous presse).
(6) H. V. Gelboin, J. C. Arcos et J. A. Miller, résultats non publiés.
(7) E. Clerici et G. Cudkowicz, *J. Nat. Cancer Inst.*, 16, 1956, p. 1459.
(8) E. Weiler, *Z. Naturforsch.*, 7*b*, 1952, p. 324; *Strahlentherapie*, 93, 1954, p. 213.

(*Tulane University, Department of Medicine,*
210, *State Street, New Orleans,* 18, *La., U.S.A.*)

